

Einfluss von Salzlaugen  
auf die Permeabilitäts- und Porositätsentwicklung von Steinsalz  
unter endlagerungsrelevanten Bedingungen

Dem Fachbereich Maschinenbau  
an der Technischen Universität Darmstadt  
zur  
Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
eingereichte

Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Oliver Conen**

aus Worms

Berichterstatter : Prof. Dr.- Ing. M. Hampe

Mitberichterstatter: Prof. Dr.- Ing. P. Stephan

Tag der Einreichung: 24.01.2000

Tag der mündlichen Prüfung: 23.05.2000

Darmstadt 2000

D17

**Eidesstattliche Erklärung:**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literaturstellen angefertigt habe.

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik der TU Darmstadt. Sie wurde in enger Zusammenarbeit mit der Battelle Ingenieurtechnik GmbH erstellt und mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie gefördert.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. M. Hampe bedanken, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit an seinem Fachgebiet anzufertigen.

Prof. Dr.- Ing. P. Stephan möchte ich danken für die Übernahme des Korreferates.

Mein besonderer Dank gilt den folgenden Studenten, durch deren engagierten Einsatz erst die Durchführung der zahlreichen Experimente möglich war: Herrn Oliver Alt, Herrn Clemens Blumenthal, Herrn Anto Kasan, Herrn Dirk Sauer, Herrn Andreas Schmitt, Herrn Lauri Stemmler, Herrn Heiko Wollenhaupt und Herrn Daniel Wolf.

Nicht versäumen möchte ich, mich bei meinen Kollegen aus Büro, Werkstatt, Labor und Sekretariat zu bedanken für die zahlreichen Anregungen und Diskussionen und besonders für das sehr freundschaftliche Arbeitsklima. Besonders erwähnen möchte ich dabei Frau Gabi Andress und Herrn Christopher Mack, die mich bei der Ausarbeitung der Dissertation hervorragend unterstützt haben; dafür nochmals Danke.

Herrn Hanskurt Fröhlich von der Battelle Ingenieurtechnik GmbH danke ich für die sehr angenehme und gute Zusammenarbeit und die vielen fachlichen Diskussionen.

Oliver Conen  
Darmstadt, Januar 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>SYMBOLVERZEICHNIS .....</b>	<b>III</b>
<b>1 EINLEITUNG UND ZIELE .....</b>	<b>1</b>
1.1 Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salinar.....	1
1.2 Ziel der Arbeit .....	3
<b>2 STOFFTRANSPORT UND POROSITÄT .....</b>	<b>4</b>
2.1 Porenstruktur und Porosität .....	4
2.2 Stofftransport in porösem Material .....	6
2.3 Vergleich Hagen-Poiseuille-Strömung und Darcy-Gleichung .....	9
2.4 Modellierung der Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung mit Hilfe der Perkolationstheorie.....	12
<b>3 MECHANISMUS DER STEINSALZKOMPAKTION.....</b>	<b>15</b>
3.1 Prinzipieller Kompaktionsmechanismus.....	17
3.2 Vorgänge in der Kontaktzone .....	19
3.2.1 Stabilisierung der Kontaktzone durch einen fest adsorbierten Wasserfilm .....	20
3.2.2 Stabilisierung der Kontaktzone durch Ausbildung einer rauen Oberfläche .....	21
3.2.3 Experimentelle Untersuchungen der Vorgänge in der Kontaktzone .....	22
3.3 Entropieerzeugung während der Kompaktion .....	27
3.4 Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt .....	37
3.5 Vergleich zwischen Diffusion und erzwungener Konvektion im Kontaktbereich.....	44
<b>4 PROBENMATERIAL.....</b>	<b>47</b>
4.1 Verwendeter Salzgrus zur Herstellung der Proben .....	47
4.2 Herstellung der Proben .....	50
4.3 Verwendete Bohrkerne.....	54

---

---

<b>5</b>	<b>BESCHREIBUNG DER VERSUCHSEINRICHTUNGEN UND DER MESSFLUIDE .....</b>	<b>55</b>
5.1	Verwendete Messfluide.....	55
5.2	Autoklav.....	58
5.3	Versuchsstand zur Permeabilitätsmessung mit Stickstoff als Messfluid .....	60
5.4	Versuchsstand zur Messung mit Flüssigkeiten als Messfluid .....	62
5.5	Bestimmung der Porosität .....	66
<b>6</b>	<b>MESSUNGEN UND MESSERGEBNISSE .....</b>	<b>67</b>
6.1	Messungen mit Stickstoff als Messfluid.....	67
6.2	Messungen mit Isooctan als Messfluid .....	72
6.2.1	Vorbereitung der Messungen .....	72
6.2.2	Einfluss von Isooctan auf das Permeabilitäts- und Porositätsverhalten von Steinsalz .....	73
6.3	Messungen mit Salzlauge als Messfluid.....	76
6.3.1	Vorbereitung der Messungen mit Lauge als Messfluid.....	76
6.3.2	Experimentelle Ermittlung der Porositäts- Permeabilitätsbeziehung von Proben aus KG- Salz ...	77
6.3.3	Experimentelle Ermittlung der Porositäts- Permeabilitätsbeziehung von Proben aus A9- Salz ....	82
6.3.4	Untersuchungen an Bohrkernen .....	85
6.3.5	Untersuchungen an nicht permanent durchströmten Proben .....	87
6.4	Gesamt-Porosität und zugängliche Porosität der Proben.....	89
6.5	Kompaktionsgeschwindigkeit während der Messungen mit Lauge als Messfluid .....	92
6.5.1	Bestimmung der Kompaktionsgeschwindigkeit .....	92
6.5.2	Quantifizierung des Einflusses der Randbedingungen auf die Kompaktionsgeschwindigkeit .....	95
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>100</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>102</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>108</b>
A1	Weitere Messergebnisse.....	109
A2	Herstellungsdaten der verwendeten Proben .....	114
A3	Umlöseprozesse aufgrund des Fluiddruckgradienten.....	115

---

## Symbolverzeichnis<sup>1</sup>

### Lateinische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Radius der Kontaktfläche	m
A	Fläche	m <sup>2</sup>
C	Konzentration	mol/m <sup>3</sup>
D	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
d	Durchmesser	m
d	Differential	-
e <sub>v</sub>	Volumenstauchung	-
F <sub>i</sub>	äußere Kraft, die auf die Masse der Komponente i wirkt	m/s <sup>2</sup>
$\vec{g}$	Gravitationsvektor	m/s <sup>2</sup>
h	Höhe	m
J	Diffusionsstromdichte bezogen auf die Schwerpunktsge- schwindigkeit	kg/(m <sup>2</sup> s)
J*	Diffusionsstromdichte bezogen auf die mittlere molare Ge- schwindigkeit	kmol/(m <sup>2</sup> s)
k	Permeabilität	m <sup>2</sup>
k	Reaktionskonstante	m/s
k	Boltzmann-Konstante	1,38*10 <sup>-23</sup> J/K
k <sub>0</sub>	Geschwindigkeitskonstante	m/s
l	Plattendicke	m
L	Länge der Probe	m
L	Phänomenologischer Koeffizient	kg s/m <sup>3</sup>
L <sub>ij</sub>	Phänomenologischer Koeffizient	kg s K/m <sup>3</sup>
L <sub>Lösen</sub>	Phänomenologischer Koeffizient beim Lösen	kg s K/m <sup>4</sup>
L <sub>Krist.</sub>	Phänomenologischer Koeffizient beim Kristallisieren	kg s K/m <sup>4</sup>
L <sub>Diffusion</sub>	Phänomenologischer Koeffizient beim Diffundieren	kg s K/m <sup>3</sup>
m	Exponent	m
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
M	Molmasse	kg/kmol
n	Anzahl der Poren	-
n	Exponent	-
N	Stoffstromdichte	kmol/(m <sup>2</sup> s)
P	Druck	bar
P <sub>k</sub>	Kompaktionsdruck	bar
P <sub>ü</sub>	Überlagerungsdruck	bar
P <sub>f</sub>	Fluiddruck	bar
$\bar{P}$	mittlerer Fluiddruck	bar
R	Allg. Gaskonstante	J/(kmol K)
R <sub>s</sub>	Salzmenge, die in Lösung geht	kmol/(s m <sup>3</sup> )

<sup>1</sup> Im Allgemeinen gelten die hier genannten Symbole mit den entsprechenden SI-Einheiten bzw. weiterhin zulässige Einheiten. Abweichungen von der hier aufgeführten Symbolik bzw. von den gewählten Einheiten sind möglich, werden jedoch dann im Text erläutert.

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$r$	Radius	m
$\bar{r}$	mittlerer Radius	m
$S$	Entropie	J/K
$t$	Zeit	s
$T$	Absolute Temperatur	K
$v'$	repräsentatives Volumen	m <sup>3</sup>
$V_{\text{Diff}}$	Volumen in dem eine Diffusion stattfindet	m <sup>3</sup>
$V_{\text{gesamt}}$	Hohlraumvolumen der Probe	
$V_{\text{Probe}, 0}$	Anfangsvolumen der Probe	m <sup>3</sup>
$V_{\text{Probe}}$	Volumen der Probe	m <sup>3</sup>
$\dot{V}_{\text{Probe}}$	Volumenänderung der Probe pro Zeit	m <sup>3</sup> /s
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
$\dot{V}_{kn}$	Knudsenstrom	m <sup>3</sup> /s
$\vec{v}$	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
$w$	Massenbruch	-
$x$	Molenbruch	-
$X_i$	skalare thermodynamische Kraft	je nach Art der Kraft
$Y_i$	skalarer thermodynamischer Fluss	je nach Art des Flusses
$z$	Ortskoordinate	-

## Griechische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\beta$	Kompaktionsgeschwindigkeit	1/s
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	-
$\Delta$	Differenz	
$\varepsilon$	Gesamt-Porosität	-
$\varepsilon_{\text{zugänglich}}$	Zugängliche Porosität	-
$\kappa$	Faktor	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	Pas
$\Lambda$	freie Weglänge	m
$\mu$	Chemisches Potential	J/kg
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Entropieproduktionsdichte	J/(m <sup>3</sup> Ks)
$\sigma_{\text{Probe}}$	Entropieproduktionsdichte bezogen auf das Probenvolumen	J/(m <sup>3</sup> Ks)
$\sigma_{\text{Diff}}$	Entropieproduktionsdichte bei Diffusion	J/(m <sup>3</sup> Ks)
$\sigma_{\text{Spalt}}$	Entropieproduktion pro Spalt	J/(Ks)
$\bar{\sigma}$	Entropieproduktion	J/(Ks)
$\Phi$	Winkel	-
$\nabla$	Gradient	1/m
$\Omega_F$	Tortuositätsfaktor	-
$\Omega_D$	Tortuositätsfaktor bezüglich Diffusion	-
$\Omega_L$	Wegverlängerungsfaktor	-
$\partial$	partiell Differential	-

**Indices**

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
a	Austrittsseite
e	Eingangsseite
fl	Flüssig /Flüssigkeit
gas	Gas
konv	konvektiv
max	maximal
min	minimal
s	scheinbar
s	Salz
w	Wasser
ges	gesamt
Diff	Diffusion
l	Lösung
—	gemittelte Größe

---



## 1 Einleitung und Ziele

### 1.1 Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salinar

Bei der Energieerzeugung durch Kernspaltung entstehen radioaktive Abfälle, die für Zeiträume zwischen  $10^4$  und  $10^6$  Jahre sicher endgelagert werden müssen /SCH 90/. Als Endlager sind tiefe geologische Formationen vorgesehen, die an Hand folgender Kriterien zu bewerten sind:

- Der Zutritt von Wasser soll minimal sein, bzw. ganz vermieden werden, um die Korrosion und Mobilisierung der Abfälle zu vermeiden.
- Das Gestein soll in der Lage sein, die Migration von eventuell freigesetzten Schadstoffen zu verzögern bzw. zu vermeiden.
- Zur Einlagerung hochradioaktiver, wärmeentwickelnder Abfälle sollte das Endlagermedium eine möglichst hohe Temperaturleitfähigkeit besitzen und auch bei hohen Temperaturen seine Integrität beibehalten.
- Das Wirtsgestein muss eine ausreichende Standfestigkeit während der Betriebsphase garantieren.

Dabei ist nicht eine Eigenschaft alleine ausschlaggebend, sondern die Kombination der Eigenschaften. Bereits im Zweiten Deutschen Atomprogramm (1963) wurde eine Empfehlung für Steinsalz als Endlagerformation ausgesprochen. Seine Vorteile bestehen in der hohen Temperaturleitfähigkeit und Temperaturstabilität (200 °C), die gegenüber anderen Gesteinen eine hohe Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Deponieraums und eine recht kurze Abkühlzeit in Zwischenlagern /PAP 98/, /HER 95/ ermöglicht. Wegen der Plastizität des Steinsalzes (Halit) kommt es durch das Eigengewicht des Gebirges und dem daraus resultierenden Überlagerungsdruck (auch Gebirgsdruck genannt) zur Konvergenz. Darunter versteht man das Verschließen aller Hohlräume, indem sich das Salz plastisch verformt und in alle Hohlräume fließt. Die Abfälle werden dadurch dicht eingeschlossen und von der Umwelt isoliert. Dank seiner sehr geringen Permeabilität (Durchlässigkeit) ist ein Zutritt von Wasser nach Abschluss der Konvergenz sehr unwahrscheinlich. Als nachteilig wirken sich die hohe Wasserlöslichkeit und die korrosive Wirkung der in Verbindung mit Wasser entstehenden Laugen (Salzlösungen) aus. Die Vorteile des Steinsalzes wiegen jedoch die Nachteile bei weitem auf. Des Weiteren können im Steinsalz aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften sehr kostengünstig Hohlräume geschaffen werden oder bereits vorhandene Kavernen aus dem Salzbergbau genutzt werden. Im Norden der Bundesrepublik gibt es zahlreiche Steinsalzformationen, die zu den marinen Evaporiten gehören und vor ca. 200 Millionen Jahren durch die Verdunstung des Zechsteinmeeres entstanden sind. Das Salz wurde mit Sedimenten überdeckt, die sich zu Sand- und Tonsteinen verdichteten und somit eine höhere Dichte als Steinsalz haben. Die Anordnung des schwereren über dem leichteren Gestein war geologisch instabil. Das Salz verformte sich plastisch und stieg auf (Halokinese), wodurch sich die heutigen Salzstöcke (Diapire) bildeten.

---

Obwohl das Steinsalz eine sehr geringe Permeabilität besitzt und der Zutritt von Lösungen unwahrscheinlich ist, wird in Langzeitsicherheitsanalysen der Störfall „Laugenzutritt“ unterstellt. Dabei kann man die Laugen in zwei Gruppen einteilen. Zum einen in Lösungen, die ihren Ursprung in den Salzformationen selbst haben und zum anderen in Taglaugungen, also Lösungen, die durch den Wasserzutritt von außen entstehen.

Zur ersten Gruppe gehören die sog. Urlaugen, welche als Reste des Urmeeres im Steinsalz eingeschlossen wurden. Sie kommen im Vergleich zu den Metamorphoselösungen wesentlich seltener vor. Die Metamorphoselösungen entstehen bei der Umwandlung der primären Sedimente, z. B. bei der Entwässerung und Umwandlung von Gips in Anhydrit.

Sowohl die Urlaugen als auch die Metamorphosewässer sind bezüglich der Sicherheit eines Endlagers nahezu unbedenklich, da sie im Allgemeinen keine Verbindung mit dem Deckgebirge haben und auch in nur begrenzten Mengen (mehrere Kubikmeter) vorkommen. Wesentlich bedenklicher sind jedoch die Taglaugungen. Sie können z. B. entstehen, wenn Grundwasser in das Bergwerk eindringt. Aufgrund des praktisch unerschöpflichen Wasserreservoirs können sie zum Fluten des ganzen Bergwerks führen. Als Wegsamkeiten für die Lösungen kommen vor allen Dingen die wiederverfüllten Bereiche eines Endlagers in Frage. Alle Hohlräume des Endlagers werden nach der Einbringung der Abfälle wieder mit Salzgrus aufgefüllt. Salzgrus ist eine lose, splittartige Salzkörnung, die beim Auffahren von Gängen und Kavernen anfällt. Als lose Schüttung ist Salzgrus sehr permeabel und hat eine Porosität von ca. 40 %. Durch die Konvergenz des Salzstockes nimmt jedoch die Porosität und die Permeabilität stetig ab. Kommt es nun zu einem Laugeneinbruch bevor die Konvergenz abgeschlossen ist, dann kann die Lauge zur Mobilisierung der Abfälle führen und durch die Konvergenz des Salzstockes die nun kontaminierte Lauge aus dem Endlager gepresst werden. Ebenso können die bei der Korrosion der Abfälle entstehenden Gase die Lauge aus dem Endlager drücken. Für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers muss somit die Änderung der Permeabilität und der Porosität während der Betriebs- und der Nachbetriebsphase bekannt sein.

---

## 1.2 Ziel der Arbeit

Für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers muss der Stofftransport bei dem Störfall Laugenzutritt simuliert werden. Die zur Simulation verwendeten numerischen Modelle benötigen als Eingangsgrößen die Stofftransporteigenschaften des Wirtsgesteins und des wiederverfüllten Bereichs. Die Stofftransporteigenschaften gegenüber Gasen wurden bereits in einigen Veröffentlichungen beschrieben /HOH 96/, /FEI 96/, /MÜL 99/, gegenüber Salzlaugen gibt es jedoch keine systematischen Untersuchungen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, diese Lücke zu schließen. Dazu wurden Proben aus Salzgrus gepresst, die stellvertretend für den wiederverfüllten Bereich eines Endlagers stehen. Als Kenngröße für den Stofftransport wurde die Permeabilität bestimmt, die ein Maß für die Durchlässigkeit des Salzes gegenüber Fluiden darstellt. Die Permeabilität des Steinsalzes nimmt jedoch unter endlagerungsrelevanten Bedingungen mit der Zeit ab. Ziel der Laborexperimente war es, weitere Einflussparameter zu identifizieren und deren Wirkung zu quantifizieren.

Die Untersuchungen wurden bei einer endlagertypischen Temperatur von 40 °C durchgeführt, wobei gleichzeitig ein isotroper Gebirgsdruck zwischen 20 und 150 bar simuliert wurde. Als Fluide kamen im Wesentlichen Salzlösungen zum Einsatz, die aus dem gleichen Salz hergestellt wurden wie die Proben. Der Einfluss des Anhydritgehaltes konnte qualitativ erfasst werden, indem Proben unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung verwendet wurden.

Während der Messungen wurde nicht nur die Änderung der Permeabilität bestimmt, sondern auch die Änderung der Porosität und somit die Kompaktionsgeschwindigkeit, die ein Maß für die Geschwindigkeit der Konvergenz ist.

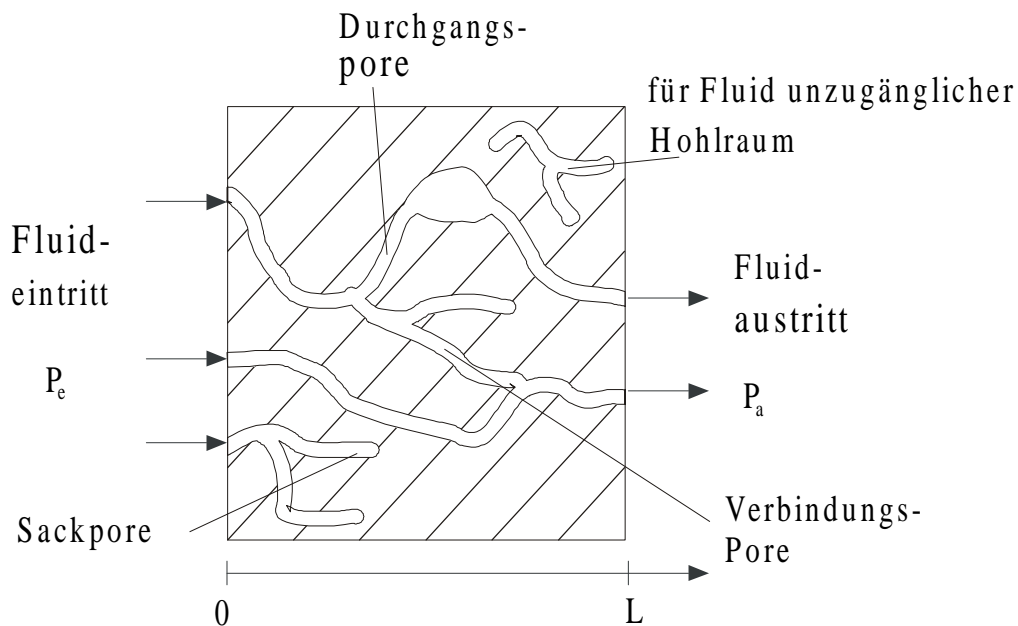
---

## 2 Stofftransport und Porosität

In den folgenden Kapiteln soll der isotherme Stofftransport durch Steinsalzproben erläutert werden, der sich infolge eines Druckgradienten einstellt. Als quantitative Größe zur Beschreibung der Durchlässigkeit der Proben wird die Permeabilität ( $k$ ) eingeführt, die sehr eng mit der Darcy-Gleichung verbunden ist. Der Stofftransport findet aber nur in den Hohlräumen der Proben statt, weshalb sich das erste Kapitel mit der Charakterisierung dieser Hohlräume befasst.

### 2.1 Porenstruktur und Porosität

Die verwendeten Steinsalzproben stellen keinen massiven Salzblock dar, sondern in ihnen befinden sich kleine Hohlräume, die sogenannten Poren<sup>1</sup>. Die Poren bilden ein komplexes Netzwerk aus, in dem der Stofftransport stattfindet. Der Stofftransport durch die Salzkristalle selbst kann vernachlässigt werden /GLO 91/, /ALE 73/. Die einfachste quantitative Beschreibung dieses Netzwerkes ist die Porosität. Sie stellt das Verhältnis zwischen Hohlraumvolumen und Probenvolumen dar. Dabei können die Hohlräume entsprechend ihrer Verbindung zum Rand der Probe unterteilt werden. Für den stationären Stofftransport sind im Wesentlichen die Durchgangsporen von Bedeutung. Sie erstrecken sich von einer Stirnseite der Probe bis zur anderen und ermöglichen somit den Stofftransport durch die Proben (siehe Abbildung 2-1).



**Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer Probe mit unterschiedlichen Poren**

<sup>1</sup> In Kapitel 3 werden die Hohlräume noch einmal in Spalten und Poren unterteilt

Von den Durchgangsporen zu unterscheiden sind die Sackporen, die nur mit einer der beiden Stirnseiten verbunden sind, aber im massiven Salz enden und somit nichts zum Stofftransport beitragen können. Des Weiteren gibt es Hohlräume, die völlig vom Probenrand abgeschnitten sind. Poren, die zwei Durchgangsporen miteinander verbinden, nennt man Verbindungsporen. Je nach Struktur der Durchgangsporen tragen die Verbindungsporen mehr oder weniger zum Stofftransport bei. Im Weiteren soll zwischen zwei Porositäten unterschieden werden. Der Gesamt-Porosität ( $\varepsilon$ ) und der zugänglichen Porosität ( $\varepsilon_{\text{zugänglich}}$ ), die auch effektive oder Nutzporensität genannt wird. Die Gesamt-Porosität ist das Verhältnis zwischen dem gesamten Hohlraumvolumen ( $V_{\text{gesamt}}$ ) und dem Probenvolumen ( $V_{\text{Probe}}$ ).

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{gesamt}}}{V_{\text{Probe}}} \quad 2-1$$

Die zugängliche Porosität stellt entsprechend das Verhältnis zwischen dem über die Stirnseiten der Probe zugänglichen Hohlraumvolumen ( $V_{\text{zugänglich}}$ ) und dem Probenvolumen dar.

$$\varepsilon_{\text{zugänglich}} = \frac{V_{\text{zugänglich}}}{V_{\text{Probe}}} \quad 2-2$$

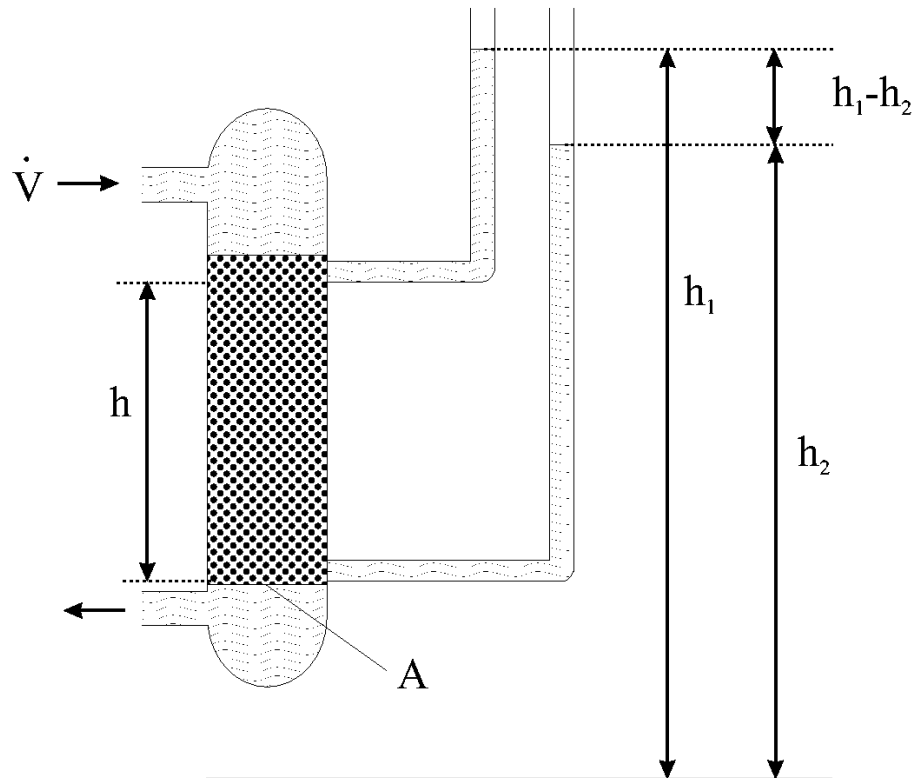
Dabei gilt:

$$\varepsilon_{\text{zugänglich}} \leq \varepsilon \quad 2-3$$

Neben der Porosität gibt es noch zahlreiche weitere Größen, um die Porenstruktur zu beschreiben. Zum Beispiel die innere Oberfläche, die Porenradienverteilung, die Koordinatenzahl, die angibt, wie viele Poren im Mittel miteinander verbunden sind. Leider sind nur die Gesamt-Porosität und die zugängliche Porosität experimentell einfach zu bestimmen (siehe Kapitel 5.5). Alle anderen Größen können nur mit hohem Aufwand gemessen werden und die Interpretation der Messergebnisse ist bei einer komplizierten Porenstruktur wie der des Steinsalzes nicht eindeutig, deshalb wurde nur die Gesamt-Porosität und die zugängliche Porosität bestimmt.

## 2.2 Stofftransport in porösem Material

Die Beschreibung der stationären Strömung eines newtonischen Fluids durch poröse Materialien basiert auf den Experimenten von Darcy (1856) /DAR 56/. Er untersuchte den Zusammenhang zwischen dem Volumenstrom durch eine Schüttung und der anstehenden Wassersäule. Dabei stellte er fest, dass der Volumenstrom ( $\dot{V}$ ) proportional zur Querschnittsfläche ( $A$ ) und zur Höhendifferenz der Wassersäulen ( $h_2-h_1$ ), aber umgekehrt proportional zur Höhe ( $h$ ) der Schüttung war. Diese Beziehung wurde nach ihm benannt (Gleichung 2-4).



**Abbildung 2-2: Darcys Experiment zur Bestimmung der Durchlässigkeit einer Schüttung /SCH 72/**

$$\dot{V} = -KA \frac{h_2 - h_1}{h} \quad 2-4$$

$K$  ist dabei der Proportionalitätsfaktor, der in dieser Schreibweise nicht nur von der Schüttung abhängt, sondern auch noch von den Eigenschaften des verwendeten Fluids. Wenn heutzutage von der Darcy-Gleichung gesprochen wird, meint man im Allgemeinen Gleichung 2-5.

$$\vec{v} = -\frac{k}{\eta} (\nabla P - \rho \vec{g}) \quad 2-5$$

In dieser Schreibweise wurde die Höhendifferenz der Wassersäule und die Probenlänge durch den Druckgradienten ( $\nabla P$ ) und die Volumenkraft ( $\rho \vec{g}$ ) ersetzt, wobei  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit des Fluides ist. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, dass die Permeabilität ( $k$ ) eingeführt wurde, die nun nur noch von dem porösen Medium abhängt und nicht mehr von den Fluideigenschaften. Diese werden durch die dynamische Viskosität ( $\eta$ ) und die Dichte ( $\rho$ ) berücksichtigt.

Vernachlässigt man die Volumenkraft und betrachtet man das Problem als eindimensional, dann erhält man nach der Integration über den Probenquerschnitt Gleichung 2-6 ,

$$\dot{V} = -\frac{k}{\eta} A \frac{\partial P}{\partial z} \quad 2-6$$

wobei  $z$  die Ortskoordinate in axialer Richtung ist.

Wendet man Gleichung 2-6 auf eine Probe der Länge  $L$  an, die mit einem inkompressiblen Fluid durchströmt wird, so kann man die Permeabilität nach der Integration über die Probenlänge wie folgt berechnen:

$$k = \frac{\dot{V}}{A} \frac{L}{P_e - P_a} \eta \quad 2-7$$

Der Einfluss des Erdschwerefeldes ( $g$ ) wurde dabei vernachlässigt, so dass die Strömung nur noch durch die Differenz zwischen dem Druck an der Fluideintrittsseite ( $P_e$ ) und dem an der Fluidaustrittsseite ( $P_a$ ) verursacht wird. Bei der Verwendung von Gasen als Fluid muss man bei der Integration von Gleichung 2-6 die Kompressibilität des Gases berücksichtigen und kommt so zu Gleichung 2-8 /HOH 96/.

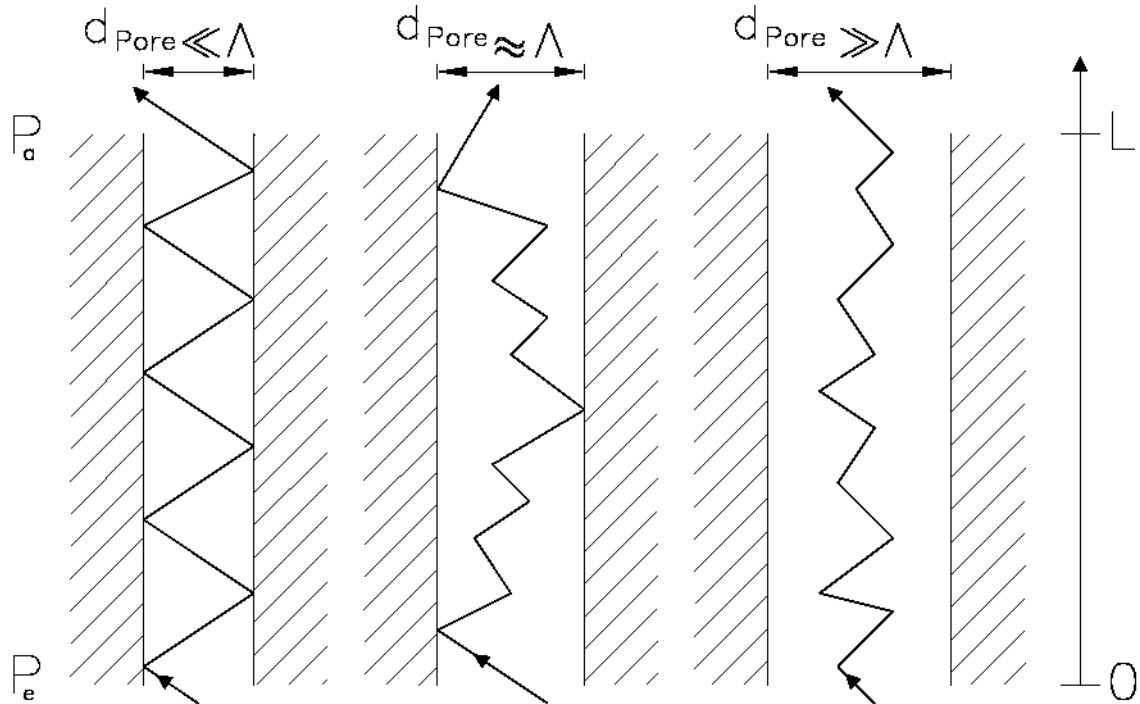
$$k = \frac{2\dot{V}_a}{A} \frac{L}{P_e^2 - P_a^2} \eta P_a \quad 2-8$$

Dabei ist der Volumenstrom ( $\dot{V}_a$ ) an der Austrittsseite bei dem Druck  $P_a$  zu messen. Wie bereits erwähnt, ist die Darcy-Gleichung auf stationäre Strömungen und newtonsche Fluide beschränkt. Des Weiteren darf sich in den Poren nur eine laminare Strömung einstellen. Dies ist aber bei den verwendeten Proben aus Steinsalz gewährleistet, da die Poren recht klein sind und sich somit bei den angelegten Differenzdrücken eine Reynoldszahl in der Größenordnung von 1 einstellt /HOH 96/. Bei sehr kleinen Poren und Gasen als Messfluid kann sich neben der laminaren Strömung, die durch die Darcy-Gleichung beschrieben wird, ein weiterer Stofftransportmechanismus einstellen, die sogenannte Knudsendiffusion.

Die Knudsendiffusion tritt immer dann auf, wenn die freie Weglänge ( $\Lambda$ ) der Gasmoleküle in der gleichen (oder größeren) Größenordnung ist wie der Porendurchmesser. Die freie Weglänge ist die mittlere Strecke, die ein Gasmolekül zurücklegen kann, bis es mit einem anderen Molekül zusammenstößt. Bei bekannter Viskosität des Gases kann man die freie Weglänge nach Gleichung 2-9 sehr einfach berechnen /KAS 88/. Eine exakte Herleitung erhält man aus der kinetischen Gastheorie.

$$\Lambda = \frac{3,2\eta}{P} \sqrt{\frac{\Re T}{2\pi M}} \quad 2-9$$

Ist die freie Weglänge viel kleiner als der Durchmesser der Poren, dann stoßen die Moleküle fast ausschließlich miteinander zusammen und verhältnismäßig selten mit der Porenwand. Man befindet sich dann im sogenannten Kontinuumsgebiet (s. u.) und der Stofftransport kann als viskose Strömung (Darcy) beschrieben werden.



**Abbildung 2-3: Darstellung des Stofftransportes in Abhängigkeit der freien Weglänge**

Ist die freie Weglänge aber größer als der Porendurchmesser, dann stoßen die Moleküle viel häufiger mit der Porenwand zusammen als mit anderen Molekülen. Dieser Vorgang wird durch die Knudsendiffusion beschrieben. Der Knudsenstrom ( $\dot{V}_{kn}$ ) (auch Gleitströmung genannt, da keine Haftbedingung an der Wand gilt), lässt sich mit dem effektiven Knudsenkoeffizientens ( $D_{kn}$ ) berechnen.

$$\dot{V}_{kn} = -A \frac{D_{kn}}{P} \frac{\partial P}{\partial z} \quad 2-10$$

Ist die freie Weglänge in der gleichen Größenordnung wie der Porendurchmesser, dann überlagern sich Knudsendiffusion und viskose Strömung. Der gesamte Stoffstrom ( $\dot{V}_{ges}$ ) ergibt sich aus der Addition beider Ströme.

$$\dot{V}_{ges} = - \left( \frac{k}{\eta} + \frac{D_{kn}}{p} \right) A \frac{\partial P}{\partial z} \quad 2-11$$



In welchem Gebiet man sich befindet, kann mit der dimensionslosen Knudsenzahl ( $Kn$ ) entschieden werden. Sie gibt das Verhältnis zwischen der freien Weglänge und dem Porendurchmesser ( $d_{pore}$ ) an.

$$Kn = \frac{\Lambda}{d_{pore}} \quad 2-12$$

Für Knudsenzahlen größer als 10 kann man die viskose Strömung vernachlässigen und der Stofftransport findet fast ausschließlich durch Knudsendiffusion statt. Ist die Knudsenzahl kleiner als 0,01, kann man die Knudsendiffusion vernachlässigen und der Stofftransport kann als viskose Strömung beschrieben werden. Entsprechend müssen bei Knudsenzahlen zwischen 0,01 und 10 beide Stofftransportmechanismen berücksichtigt werden (siehe /HOH 96/). Damit man Theorie und Experiment vergleichen kann, ist es nötig, Gleichung 2-11 über die Probenlänge ( $L$ ) zu integrieren, da man experimentell nur Druckdifferenzen aber keinen Druckgradienten bestimmen kann. Nach Einführen des mittleren Gasdruckes ( $\bar{P} = \frac{1}{2}(P_e + P_a)$ ) erhält man einen Ausdruck, der Gleichung 2-8 sehr ähnlich ist.

$$k \left( 1 + \frac{D_{kn} \eta}{k \bar{P}} \right) = \frac{2 \dot{V}_a}{A} \frac{L}{P_e^2 - P_a^2} \eta P_a \quad 2-13$$

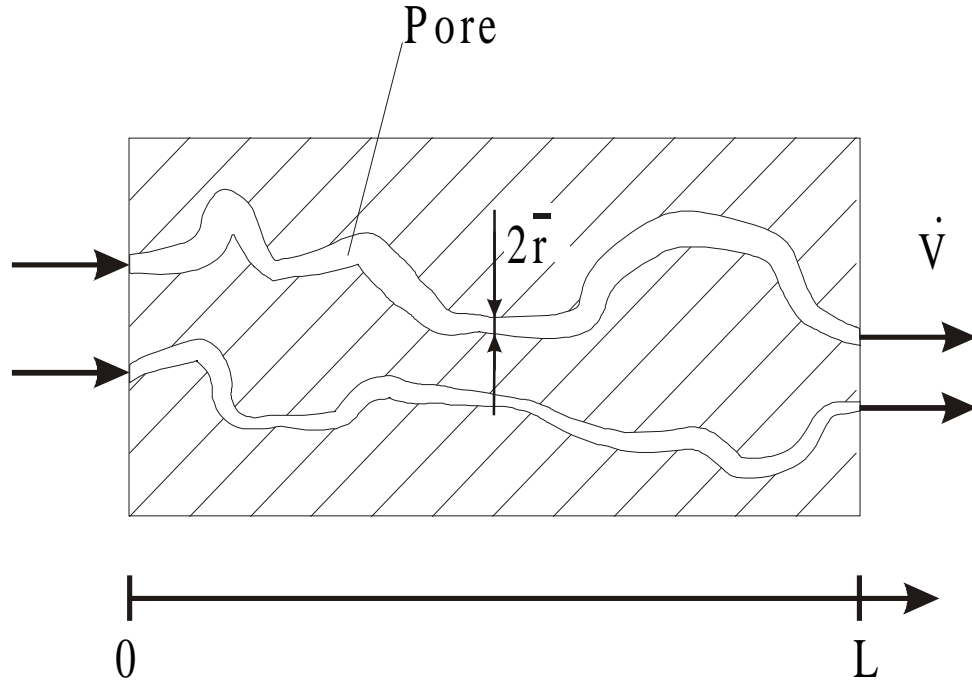
Der Term  $k \left( 1 + \frac{D_{kn} \eta}{k \bar{P}} \right)$  wird als scheinbare Permeabilität ( $k_s$ ) bezeichnet. Um experimentell zwischen der tatsächlichen Permeabilität  $k$  und der scheinbaren Permeabilität  $k_s$  unterscheiden zu können, ist es nötig, mehrere Messungen bei unterschiedlichen mittleren Drücken ( $\bar{P}$ ) durchzuführen. Der Anteil der scheinbaren Permeabilität, der vom mittleren Druck abhängt, wird auch Klinkenberganteil genannt /KLI 41/.

### 2.3 Vergleich Hagen-Poiseuille-Strömung und Darcy-Gleichung

Da die Permeabilität eine zentrale Größe bei der Beschreibung der Steinsalzproben ist, soll sie anhand eines sehr einfachen Porenmodells noch einmal erläutert werden. In diesem Modell sollen die Poren einen Kreisquerschnitt besitzen und sich von einer Stirnseite der Probe bis zur anderen erstrecken. Damit sind alle Poren für das Fluid zugänglich und tragen zum Stofftransport bei. Des Weiteren werden Verzweigungen der Poren ausgeschlossen. Betrachtet man nun eine einzelne Pore, die laminar mit einem newtonschen Fluid durchströmt wird, dann lässt sich der Volumenstrom ( $\dot{V}_{pore}$ ) mit der Hagen-Poiseuille-Gleichung berechnen.

$$\dot{V}_{pore} = -A_{pore} \frac{r^2}{8\eta} \frac{\partial P}{\partial z} \quad 2-14$$

In der angegebenen Form ist die Gleichung jedoch nur für gerade Poren mit konstantem Radius ( $r$ ) gültig. Tatsächlich verlaufen die Poren jedoch nicht gerade von einer Stirnseite zur anderen, sondern sie sind gewunden und gebogen und somit länger als die Probe selbst. Der Druckgradient wird experimentell jedoch bestimmt, indem man die Druckdifferenz zwischen Probenein- und -austrittsseite durch die Probenlänge dividiert.



**Abbildung 2-4: Darstellung eines einfachen, unverzweigten Porenmodells**

Da die Poren jedoch länger als die Probe sind, ist der tatsächliche Druckgradient geringer als erwartet. Dieser Sachverhalt wird durch den Wegverlängerungsfaktor ( $\Omega_L$ ) berücksichtigt. Er gibt das Verhältnis zwischen Porenlänge ( $L_{\text{Pore}}$ ) und Probenlänge ( $L$ ) an.

$$\Omega_L = \frac{L_{\text{Pore}}}{L} \quad 2-15$$

$$\dot{V}_{\text{Pore}} = -\frac{A_{\text{Pore}}}{\Omega_L} \frac{r^2}{8\eta} \nabla P \quad 2-16$$

Weitere Druckverluste treten auf, da der Porenradius nicht konstant ist, sondern über der Porenlänge variiert und die Poren gewunden sind, d. h. die Fließrichtung des Fluids ändert sich mehrmals. Diese Verluste werden in einem weiteren Tortuositätsfaktor ( $\Omega_F$ ) berücksichtigt; unter dem Radius ( $\bar{r}$ ) ist nun ein mittlerer Radius zu verstehen.

$$\dot{V}_{\text{Pore}} = -\frac{A_{\text{Pore}}}{\Omega_L \Omega_F} \frac{\bar{r}^2}{8\eta} \nabla P \quad 2-17$$

Den gesamten Volumenstrom ( $\dot{V}$ ), von dem die Probe durchströmt wird, erhält man, indem man Gleichung 2-17 mit der Anzahl der Poren ( $n$ ) multipliziert, wobei vereinfachend davon ausgegangen wird, dass alle Poren den selben Anteil zum Stofftransport beitragen.

$$\dot{V} = n \dot{V}_{\text{Pore}} = -n \frac{A_{\text{Pore}}}{\Omega_L \Omega_F} \frac{\bar{r}^2}{8\eta} \nabla P \quad 2-18$$

Klammert man nun noch die Querschnittsfläche (A) der Probe aus, dann erhält man einen Ausdruck, der der Darcy- Gleichung (siehe Gleichung 2-6) sehr ähnlich ist, wenn man wieder das Erdschwerefeld vernachlässigt.

$$\dot{V} = -An \frac{A_{Pore}}{A} \frac{\bar{r}^2}{8\Omega_L \Omega_F} \frac{1}{\eta} \nabla P \quad 2-19$$

Man kann somit die Permeabilität (k) identifizieren als

$$k = n \frac{A_{Pore}}{A} \frac{\bar{r}^2}{8\Omega_L \Omega_F} \quad 2-20$$

wobei sich das Verhältnis der Flächen  $A_{Pore}$  und A durch die Porosität ausdrücken lässt (siehe auch Gleichung 2-1 und 2-21).

$$\frac{nA_{Pore}}{A} \frac{L_{Pore}}{L} \frac{1}{\Omega_L} = \frac{V_{gesamt}}{V_{Probe}} \frac{1}{\Omega_L} = \varepsilon \frac{1}{\Omega_L} \quad 2-21$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2-21 in Gleichung 2-20 erhält man die gesuchte Beschreibung für die Permeabilität.

$$k = \varepsilon \frac{\bar{r}^2}{8\Omega_L^2 \Omega_F} \quad 2-22$$

Wie man an Gleichung 2-22 sieht, ist die Permeabilität unabhängig von den Eigenschaften des Fluids und für sehr einfache Geometrien ( $\varepsilon = \Omega_L = \Omega_F = 1$ ) geht sie in den Term  $r^2/8$  über. Die Darcy-Gleichung geht in diesem Fall in die Hagen-Poiseuille-Gleichung über.

Schon bei diesem sehr einfachen Porenmodell hängt die Permeabilität nicht allein von der Porosität ab, sondern zusätzlich noch von weiteren geometrischen Größen wie dem mittleren Porenradius, dem Wegverlängerungsfaktor und dem Tortuositätsfaktor, die im Wesentlichen durch die Geometrie der Poren bestimmt werden. Bei realen Porenstrukturen ist die Berechnung dieser Größen mit einem erheblichem Aufwand verbunden. Zudem werden weitere Größen benötigt, um das Hohlraumnetzwerk zu beschreiben, so sind z. B. Größen nötig, die angeben, wie stark die Poren untereinander vernetzt sind und welcher Anteil der Poren zum Stofftransport beiträgt.

## 2.4 Modellierung der Porositäts-Permeabilitäts-Beziehung mit Hilfe der Perkolationstheorie

Die Perkolationstheorie beschäftigt sich mit Clustern, deren Größe, Anzahl und ihren Eigenschaften /PEA 91/, /STA 95/. Diese Cluster können z. B. Moleküle sein und die Perkolationstheorie versucht nun zu erklären, wie aus kleinen, wenig verzweigten Molekülen größere Makromoleküle entstehen, wenn sich immer mehr chemische Bindungen zwischen den ursprünglichen Molekülen bilden. Als Cluster können auch die Hohlräume (Poren) in den Proben aus kompaktiertem Versatzmaterial angesehen werden und es stellt sich nun die Frage, welche Hohlräume sind miteinander verbunden, wie groß sind diese verbundenen Gebiete und welche Transporteigenschaften (z. B. Permeabilität) haben sie. Insbesondere beschäftigt sich die Perkolationstheorie damit, wann ein unendlich ausgedehntes Cluster entsteht (Perkolationsschwelle). Für das hier betrachtete Problem heißt dies, wann (z. B. bei welcher Porosität) entsteht ein Verbund von Hohlräumen, der sich über die ganze Probe erstreckt und somit die beiden Stirnseiten der Probe verbindet. Erst dann kann ein Fluid von einer Seite der Probe zur anderen strömen (perkolieren). Wie sich nun die Permeabilität entwickelt, wenn die Cluster über die Perkolationsschwelle hinaus wachsen und wie groß eine Probe sein muss, um die an ihr erzielten Ergebnisse extrapolieren zu können, sind weitere Themen der Perkolationstheorie. Dabei bedient sie sich zur Klärung dieser Fragen nicht bekannter physikalischer Gesetzmäßigkeiten, sondern wahrscheinlichkeitstheoretischer Ansätze, die mit Hilfe numerischer Berechnungen entwickelt und überprüft werden. Aus diesen Ansätzen versucht man nun allgemeingültige Wachstumsgesetze abzuleiten, die natürlich von der Art (Dimension) des Clusters abhängen können. So konnte der bereits aus empirischen Untersuchungen bekannte Zusammenhang (siehe Gleichung 2-23) zwischen Permeabilität ( $k$ ) und Porosität ( $\epsilon$ ) mit Hilfe der Perkolationstheorie hergeleitet werden /SAH 95/, der jedoch nur in ausreichendem Abstand zur Perkolationsschwelle gültig ist.

$$k \sim \epsilon^m \quad 2-23$$

Der Exponent  $m$  ist dabei eine universelle Konstante, die für alle Cluster mit der gleichen fraktalen Dimension gleich ist.

Theoretisch ist es auch möglich, dieses Problem mit den „klassischen“ Methoden zu lösen. Man könnte die Navier-Stokes-Gleichungen aufstellen und bei bekannter Porenstruktur die entsprechenden Randbedingungen einsetzen. Praktisch ist dieses Vorgehen gleich aus mehreren Gründen zum Scheitern verurteilt. Zum einen ist die Porenstruktur nicht im ausreichenden Maße bekannt, um die benötigten Randbedingungen aufstellen zu können, zum anderen ist das Lösen der Navier-Stokes-Gleichungen auch mit modernsten Computern (für diese Randbedingungen) nicht mit der benötigten Genauigkeit möglich. Des Weiteren wäre es auch sehr uneffizient. Nach dem Lösen der Gleichungen würde man den Druck und die Geschwindigkeit des Fluides an jeder Stelle kennen, also eine sehr große Datenmenge erhalten, wissen möchte man aber nur eine integrale Größe, die Permeabilität. Es erscheint also angebracht, auf eine Theorie zurückzugreifen, die mit wesentlich geringeren Datenmengen und Berechnungsaufwand auskommt.

Doyen /DOY 88/ hat dies erfolgreich an Fontainebleau Sandstein mit Porositäten zwischen 5 und 22 % durchgeführt. Der Fontainebleau Sandstein ist sehr regelmäßig, aus Quarzkörnern mit einem Durchmesser zwischen 150 und 300  $\mu\text{m}$ , aufgebaut.

Zur Berechnung der Permeabilität wurde ein unter Effective Medium Approximation (EMA) bekanntes Verfahren angewendet /KIR 73/. Hierzu genügt es, die Porenstruktur auf eine Porengrößenverteilung und eine Größenverteilung der Verbindungsröhren zwischen den Poren zu reduzieren. Hierzu wurden von Doyen Dünnschicht-Schliffe angefertigt, die anschließend mit einer Auflösung von 5  $\mu\text{m}$  digitalisiert wurden. Die gewünschte Größenverteilung konnte aus den digitalisierten Bildern mit Hilfe der mathematischen Erosion ermittelt werden /EHR 84/. Die berechneten Permeabilitäten lagen trotz der einfachen Porenstruktur des untersuchten Fontainbleau Sandsteins zum Teil um den Faktor 3 über den gemessenen. Untersuchungen an dem etwas unregelmäßigeren Massillon Sandstein /KOP 84/ ergaben sogar Abweichungen von einer Größenordnung.

Derzeit gibt es leider kein praktikables Modell, mit dem es möglich wäre, das Porensystem von kompaktiertem Versatzmaterial zu beschreiben. Die Entwicklung eines neuen Modells ist jedoch sehr aufwendig, da das Versatzmaterial ein komplexes Porensystem ausbildet. Die in Abbildung 2-5 und Abbildung 2-6 dargestellten Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen, die an der gleichen Probe erstellt wurden, zeigen das breite Spektrum von Porengröße und Porenstruktur des kompaktierten Salzgruses. Dies ist durch die sehr weite Korngrößenverteilung des Versatzmaterials bedingt, aus dem die Proben hergestellt wurden (siehe Kapitel 4). Es deckt den gesamten Durchmesserbereich von unter 10  $\mu\text{m}$  bis zu 10 mm ab. Ein weiteres Problem stellt die Anpassung des Modells an die tatsächliche Porenstruktur dar. Hierzu muss in einem ersten Schritt die tatsächliche Porenstruktur ermittelt werden. Der von Doyen beschriebene Weg über Dünnschicht-Schliffe ist bei Steinsalz kaum gangbar, da das Versatzmaterial zum Teil Poren im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  enthält und zum anderen liegen die Poren recht weit auseinander, so dass man relativ große Flächen mit sehr hoher Auflösung digitalisieren müsste. Zusätzlich ist die Präparation des Salzes sehr aufwendig, da es recht weich ist und beim Schleifen zum Fließen neigt. Das bedeutet, die Poren werden beim Schleifen zugeschmiert.

Prinzipiell scheint die Perkolationstheorie der richtige Weg zu sein, um auf theoretischem Wege den Zusammenhang zwischen Permeabilität und Porosität zu ermitteln. Zur Zeit ist sie jedoch noch nicht ausreichend weit entwickelt, um mit ihr oben beschriebenes Problem zu lösen. Die Messergebnisse wurden deshalb mit der Beziehung 2-23 ausgewertet, die auch von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) /MÜL 99/ empfohlen wird. Diese Beziehung wird jedoch mehr im Sinne einer mathematischen Fit-Funktion verwendet als im Sinne eines physikalisch begründeten Modells.

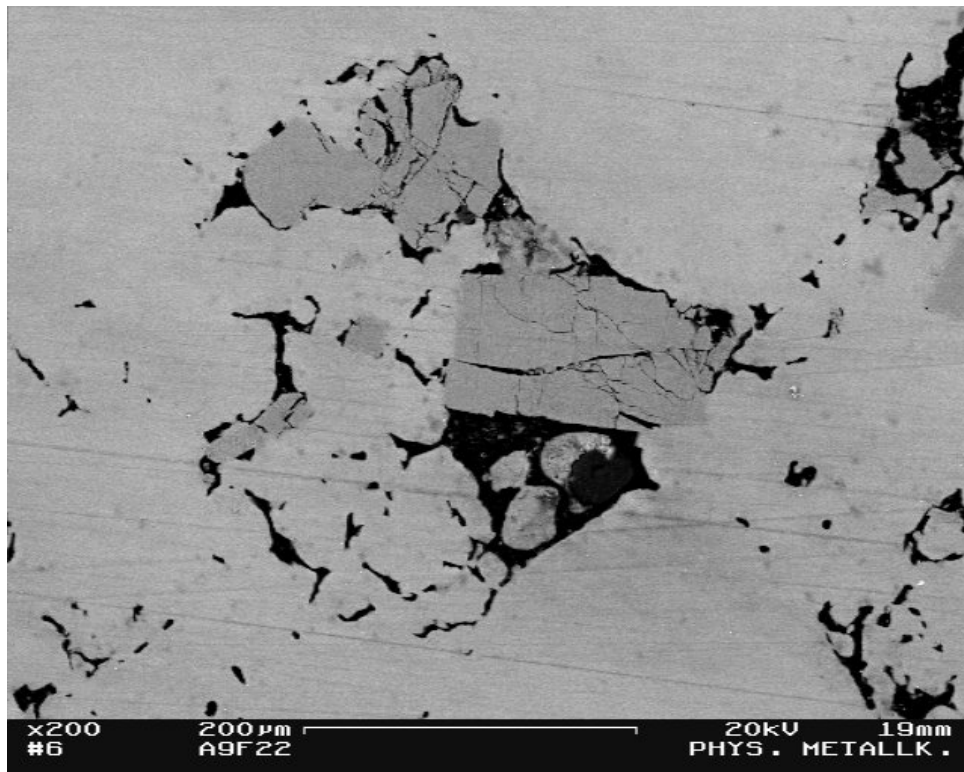


Abbildung 2-5: REM Aufnahme der Probe A9f22

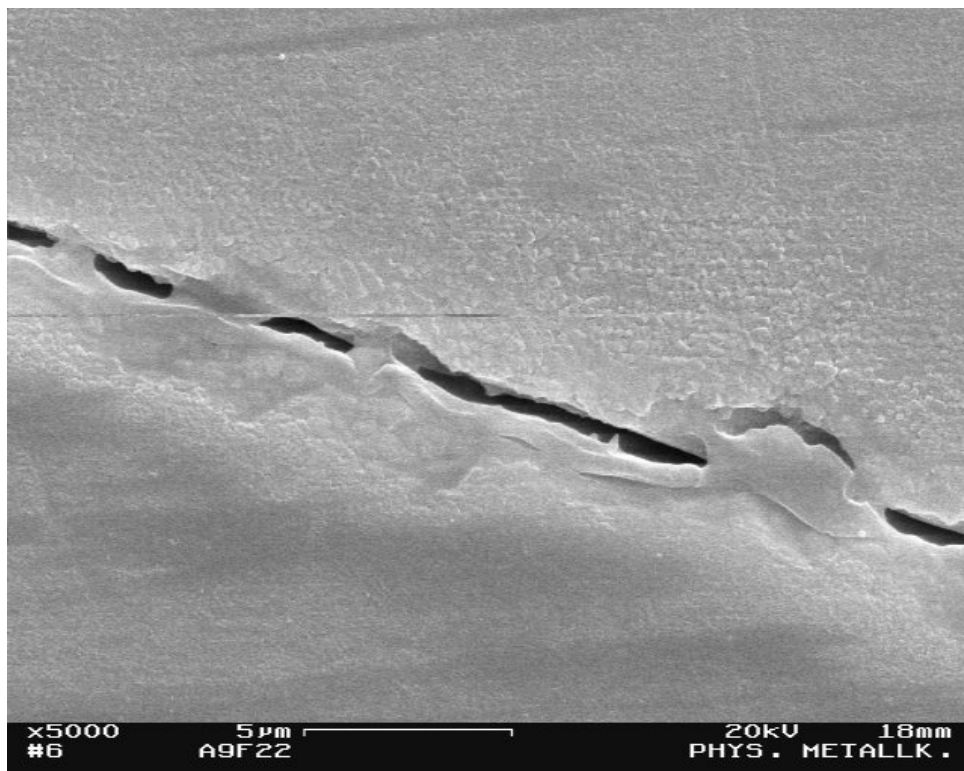
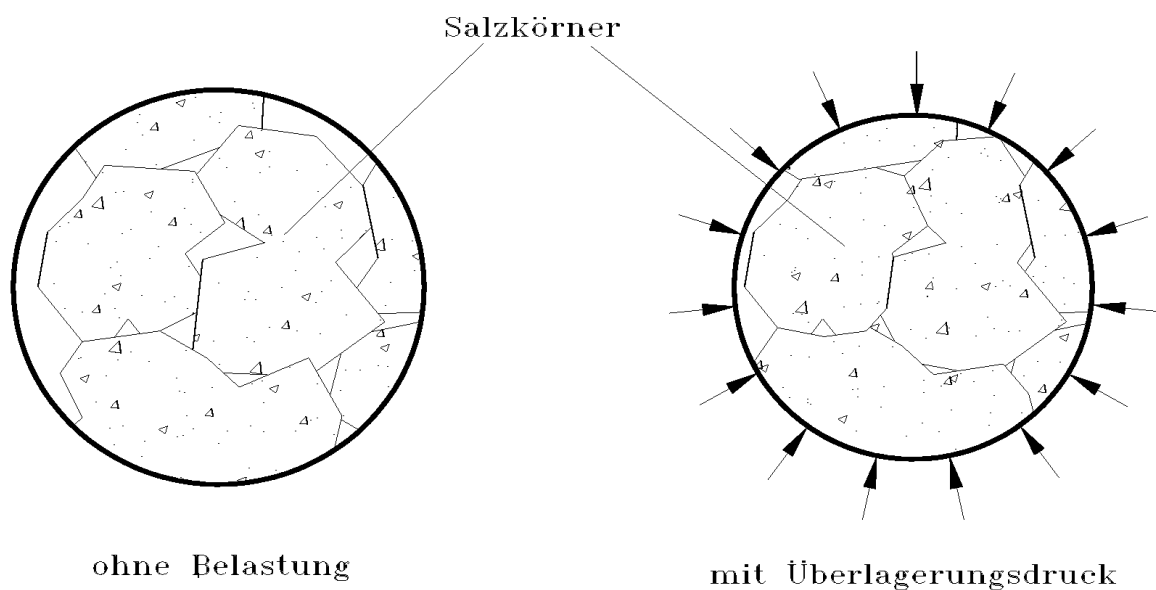


Abbildung 2-6: REM Aufnahme der Probe A9f22

### 3 Mechanismus der Steinsalzkompaktion

Die verwendeten Steinsalzproben bestehen aus einem Verbund von einzelnen Salzkörnern, die einen Durchmesser<sup>1</sup> von einigen  $\mu\text{m}$  bis hin zu 10 mm haben. Zwischen den Salzkörnern befinden sich Hohlräume. Der Hohlraumanteil am Gesamtvolumen der Proben wird durch die Porosität ( $\epsilon$ ) beschrieben (siehe Kapitel 2.1). Belastet man die Proben mechanisch, indem man sie einem isotropen Druck unterwirft (Überlagerungsdruck  $P_{\text{ü}}$ ), dann beginnen die Proben zu kompaktieren, d. h. ihre Porosität nimmt ab. Die Kompaktionsgeschwindigkeit ( $\dot{\beta}$ ) hängt nun von zahlreichen Parametern ab, so z. B. vom Überlagerungsdruck, der Temperatur, der chemischen Zusammensetzung des Salzes, der Anfangsporosität, der Korngrößenverteilung u. v. a. /STÜ 96/.



**Abbildung 3-1: Kompaktion der Probe aufgrund des Überlagerungsdruckes**

Einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Kompaktionsgeschwindigkeit hat aber auch das Fluid, mit dem die Hohlräume zwischen den Salzkörnern gefüllt sind. Eine trockene Probe mit einer Anfangsporosität von 5%, deren Hohlräume mit trockenem Stickstoff gefüllt sind, kompaktiert bei einem endlagertypischen Überlagerungsdruck von 200 bar mit einer kaum messbar geringen Kompaktionsgeschwindigkeit (siehe Kapitel 6.1 und 6.2). Zum selben Ergebnis kommt man auch, wenn die Hohlräume mit einer Flüssigkeit gefüllt sind, in der Salz unlöslich ist.

Die Porosität derselben Probe verringert sich jedoch schon bei einem Überlagerungsdruck von nur 20 bar um einen Prozentpunkt innerhalb von zwei Wochen, wenn sie mit einer gesättigten Salzlösung oder feuchtem Gas gefüllt ist /FRÖ 99/.

<sup>1</sup> Der Begriff „Durchmesser“ wird hier im Sinne einer typischen Länge verwendet.

Da die Kompaktionsgeschwindigkeit derart stark durch das Lösungsvermögen des Fluids bestimmt wird, ist die Vermutung naheliegend, dass die Kompaktion der Proben im Wesentlichen durch Umlöseprozesse verursacht wird.

Im Kapitel „Prinzipieller Kompaktionsmechanismus“ wird der Kompaktionsmechanismus anschaulich erklärt. In dem darauf folgenden Kapitel („Vorgänge in der Kontaktzone“) wird auf die Vorgänge, die in der Kontaktzone zwischen zwei Salzkörnern ablaufen, eingegangen und ein Literaturüberblick gegeben. Anschließend wird mit Hilfe der Thermodynamik ein physikalisch begründetes Modell der Entropieproduktion während der Kompaktion hergeleitet. In dieser Herleitung wird von einigen vereinfachenden Annahmen ausgegangen, die im Anschluss an das Kapitel „Entropieerzeugung während der Kompaktion“ in separaten Kapiteln begründet werden.

---

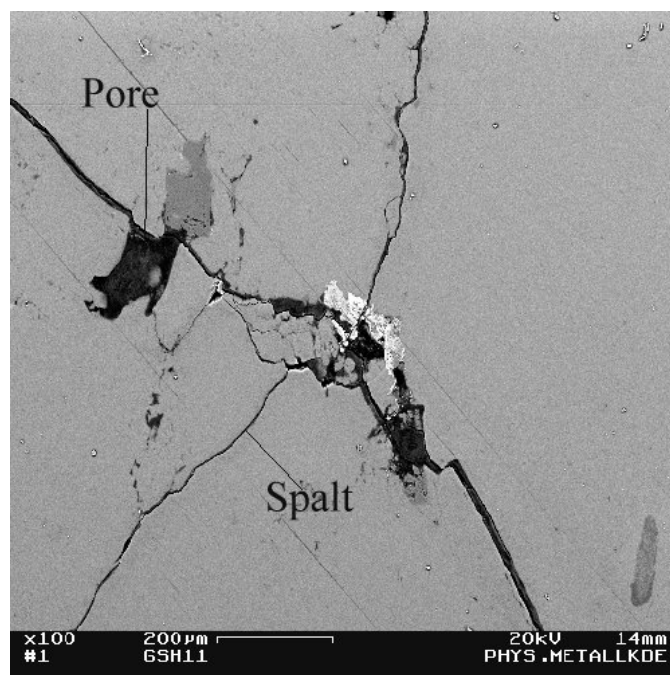


### 3.1 Prinzipieller Kompaktionsmechanismus

Die Hohlräume in dem Steinsalz kann man entsprechend ihrer Geometrie in zwei Arten einteilen: in Poren und in Spalten.

Die Spalten stellen die Kontaktflächen zwischen den Salzkörnern dar. Sie entstehen, da sich die Salzkörner während des Pressens (siehe Kapitel „Herstellung der Proben“) plastisch verformen und die Kontaktstellen somit abplatten. Ähnliche Spalten können auch entstehen, wenn einzelne Körner während des Pressens zerbrechen.

Die Poren hingegen sind größere Hohlräume zwischen den Körnern, die durch deren freie Oberfläche begrenzt werden. Die grobe Einteilung der Hohlräume in Spalten und Poren ist nicht exakt, aber wie sich im Folgenden zeigen wird, für die Beschreibung des Modells sehr dienlich.



**Abbildung 3-2: REM-Aufnahme der Poren und Spalten in Probe GSh11**

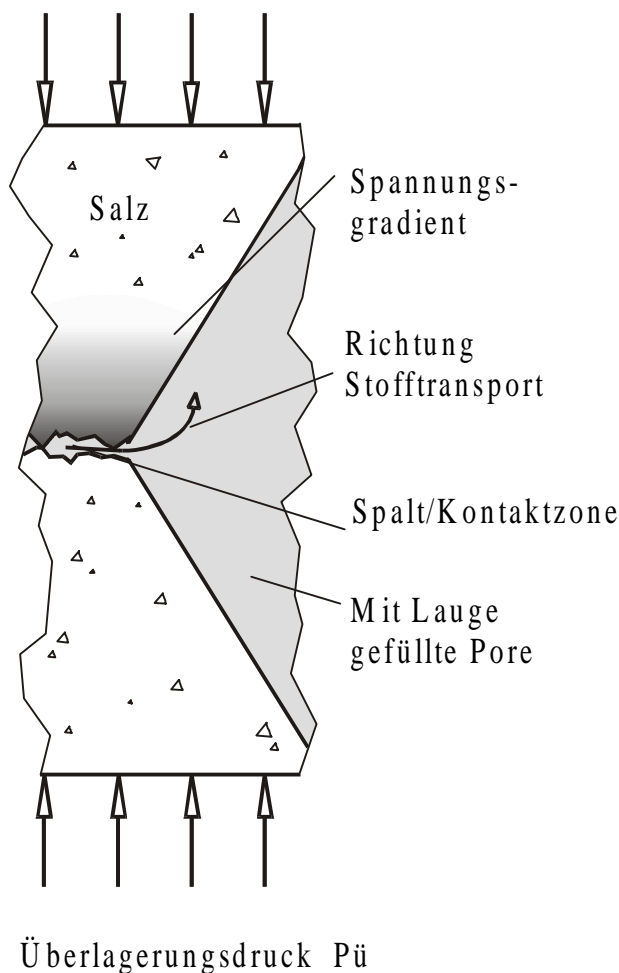
Wird die Probe durch den Überlagerungsdruck mechanisch belastet, dann stellt sich trotz der isotrop aufgebrachten Belastung ein Spannungsgradient im Inneren der Probe ein. An den Kontaktstellen zwischen den Körnern herrschen die höchsten Spannungen und mit zunehmendem Abstand von den Kontaktstellen fallen im Allgemeinen die Spannungen ab. Da Steinsalz keine Fließgrenze besitzt (d. h. Salz beginnt schon bei der kleinsten Belastung zu fließen) /HUN94/, beginnt das Salz zu kriechen, wenn die Poren und Spalten mit trockenem Gas oder einer Inertflüssigkeit<sup>1</sup> gefüllt sind. Die sehr langsame Kompaktion durch Kriechen ist jedoch zu vernachlässigen gegenüber der schnellen Kompaktion der Proben, die einsetzt, wenn die Poren und Spalten mit einer gesättigten Salzlösung gefüllt werden. Sie wird dadurch verursacht, dass mit der Spannung des Steinsalzes dessen Löslichkeit steigt. Die Zunahme der

---

<sup>1</sup> Unter einer Inertflüssigkeit wird hier eine Flüssigkeit verstanden, in der Salz unlöslich ist.

---

Löslichkeit des Salzes mit der Spannung ist schon seit 1813<sup>1</sup> bekannt. Es wurde festgestellt, dass sehr kleine Kristalle (kleiner als  $1\mu\text{m}$ ) höhere Sättigungskonzentration besitzen als große. Verursacht wird dieser Effekt durch die Oberflächenspannung der Kristalle, die eine um so größere Spannung im Inneren des Kristalls erzeugt, je kleiner der Kristall ist /ENÜ60/. In unserem Fall wird die Spannung jedoch nicht durch die Oberflächenspannung verursacht, sondern durch den von außen aufgeprägten Überlagerungsdruck. Der Überlagerungsdruck wird jedoch zum größten Teil über die Salzkörner abgetragen, denn die Lauge steht unter einem wesentlich geringeren Druck. Da die höchsten Spannungen an den Kontaktstellen zwischen den Salzkörnern herrschen, stellt sich in dem Spalt eine höhere Salzkonzentration ein als bei der Lauge in den Poren, da sie nur mit Salz in Kontakt steht, das eine geringere Löslichkeit (aufgrund der geringeren Spannung) besitzt. Die unterschiedlichen Konzentrationen führen zu einer Diffusion von Salz aus den Spalten heraus in die Poren. Bezogen auf das Salz, das unter geringer Spannung steht, ist die Lauge, die aus dem Spalt diffundiert, übersättigt und kristallisiert deshalb in den Poren aus. (siehe Abbildung 3-3).



**Abbildung 3-3: Darstellung des Stofftransports innerhalb der Probe**

<sup>1</sup> W. H. Wollaston, Phil. Trans., 103, 57 (1813)

Es kommt also zu einem Stofftransport aus der Kontaktzone heraus in die großen Hohlräume zwischen den Salzkörnern. Der Überlagerungsdruck drückt die Körner jedoch gegeneinander, so dass die Spaltweite nicht größer wird, sondern die Mittelpunkte der Salzkörner sich immer mehr annähern, das heißt, die Probe kompaktiert. Mit welcher Geschwindigkeit die Probe kompaktiert, hängt somit von der Spaltweite, der Länge des Diffusionsweges, dem Spannungsgradienten, dem sich daraus ergebenden Konzentrationsunterschied und dem Diffusionskoeffizienten ab. Da die Vorgänge an der Fest-flüssig- Phasengrenze sehr schnell ablaufen (siehe Kapitel: „Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt“) hängt die Geschwindigkeit der Kompaktion nur von der Diffusion ab. Mit fortschreitender Kompaktion wird die Kompaktionsgeschwindigkeit aber immer geringer, da die Körner durch die Umlöseprozesse immer mehr abplatten und somit der Diffusionsweg immer länger wird. Des Weiteren wird der Spannungsgradient abgebaut. Die Kompaktion kommt also zum Erliegen, wenn entweder der Spannungsgradient abgebaut ist oder wenn keine Hohlräume mehr vorhanden sind ( $\varepsilon = 0$ ). Das Fluid, das sich zuvor in den Hohlräumen befand, wird dabei aus den Poren gepresst oder zu einem sehr geringen Anteil auch in den Poren fest eingeschlossen.

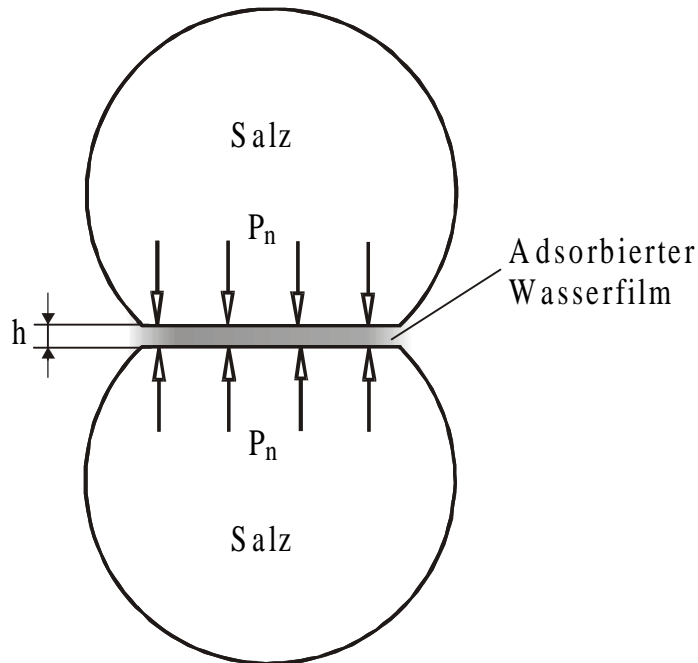
### 3.2 Vorgänge in der Kontaktzone

In den vorangegangenen Kapiteln wurde eine Modellvorstellung entwickelt, mit dem die Kompaktion von Steinsalz beschrieben werden kann. In diesem Modell wurde davon ausgegangen, dass zwischen den Salzkörnern ein Spalt existiert, der mit Lauge gefüllt ist, und dass der Spalt während der Kompaktion bestehen bleibt. Man sollte eigentlich erwarten, dass unter dem Überlagerungsdruck die Spalthöhe sehr rasch abnimmt und die Lauge aus dem Spalt gedrückt wird, bis sich keine Lauge mehr zwischen den Körnern befindet und deshalb die Kompaktion zum Erliegen kommt. Zahlreiche Experimente /HIC 91/, /SPI 90/, /FRÖ 99/, /RUT 83/ zeigen aber, dass dies nicht der Fall ist. Die Spalte zwischen den Körnern sind sehr stabil und bleiben erhalten. Die Ursachen hierfür werden zur Zeit noch diskutiert. Da die eigenen Untersuchungen nicht dafür konzipiert waren, einen Beitrag zu dieser Diskussion zu leisten, soll sich darauf beschränkt werden, eine Übersicht über den derzeitigen Stand der Diskussion zu geben, ohne alle physikalischen Begründungen im Detail wiederzugeben.

In den folgenden Kapiteln werden die beiden Ansätze beschrieben, mit denen die Stabilität der Kontaktzonen begründet wird. In dem einen Ansatz wird von einem fest adsorbierten Wasserfilm ausgegangen und in dem anderen von einer rauen Kontaktfläche zwischen den Körnern. In dem anschließenden Kapitel werden dann einige Experimente vorgestellt, mit denen man versuchte, die Vorgänge in der Kontaktzone zu ergründen.

### 3.2.1 Stabilisierung der Kontaktzone durch einen fest adsorbierten Wasserfilm

Bei diesem Ansatz geht man davon aus, dass in der Kontaktzone das Wasser von dem Salz adsorbiert wird. Dabei bildet sich ein Wasserfilm aus, der derart stark adsorbiert ist, dass über den Wasserfilm ein Druck ( $P_n$ ) zwischen den Salzkörnern übertragen werden kann /HEI 95/ (siehe Abbildung 3-4).



**Abbildung 3-4: Adsorbierter Wasserfilm zwischen den Salzkörnern.**

Das Wasser in dem Film muss somit unter einem höheren Druck stehen als das Wasser in den Poren (d. h. außerhalb des Spaltes), ohne dabei aus dem Spalt zu fließen. Die Kraft, mit der ein Wassermolekül von der Salzoberfläche adsorbiert wird, nimmt jedoch mit zunehmenden Abstand von der Salzoberfläche ab. Das bedeutet, dass die Höhe ( $h$ ) des Spaltes von dem Druck abhängt, der übertragen wird. Nach Kruzhanov /KRU 98/ gehorcht dieser Zusammenhang folgender Formel:

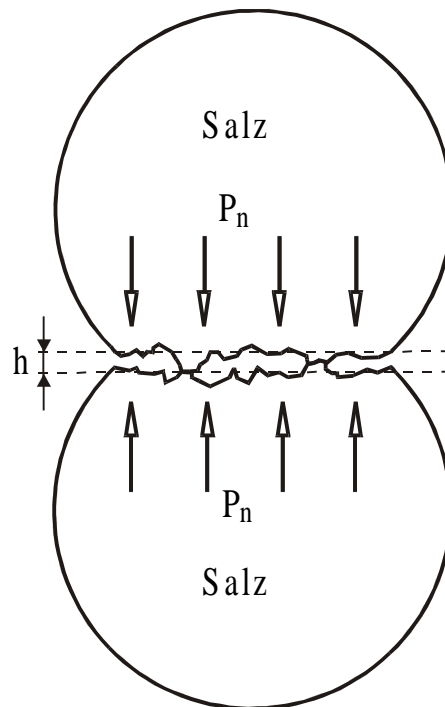
$$P_n = P_{n0} e^{-\frac{h}{h_0}} \quad 3-1$$

Die Größen  $P_{n0}$  und  $h_0$  sind dabei systemspezifische Konstanten, die typischerweise in der Größenordnung von 100 bar bzw. einem Nanometer liegen. Die Schlussfolgerungen, die aus dieser Beschreibung des Spaltes gezogen werden müssen, lassen sich aber nur schwer mit den eigenen Messergebnissen und denen von Spiers und anderen /HIC 91/, /SPI 90/, /FRÖ 99/ vereinbaren. Bei allen Untersuchungen (siehe Kapitel 6.3) konnte gezeigt werden, dass die Kompaktionsgeschwindigkeit mit dem Überlagerungsdruck ansteigt. Die Kompaktionsgeschwindigkeit wird jedoch wesentlich durch den Diffusionsstrom und somit durch die Querschnittsfläche des Spaltes bestimmt, die wiederum linear von der Spalthöhe abhängt. Eine Erhöhung des Überlagerungsdruckes hätte aber gemäß Gleichung 3-1 eine Verringerung der Spalthöhe zur Folge und der Diffusionsstrom würde kleiner, womit sich die Kompaktion verlangsamen würde. Die Abnahme der Spalthöhe müsste somit durch die Erhöhung des Spannungsgradienten überkompensiert werden, damit es durch die Steigerung des Kompaktionsdrucks zu einer schnelleren Kompaktion kommt. Wenn jedoch der Kompaktionsdruck

größer als  $P_{no}$  wird, müsste die Kompaktion zum Erliegen kommen, da nach Gleichung 3-1 dann kein Spalt mehr existiert ( $h=0$ ). Dies konnte jedoch bei keiner Untersuchung festgestellt werden. Es zeigte sich immer, dass die Kompaktionsgeschwindigkeit mit dem Kompaktionsdruck steigt.

### 3.2.2 Stabilisierung der Kontaktzone durch Ausbildung einer rauen Oberfläche

In dem zweiten Ansatz geht man davon aus, dass die Kontaktflächen zwischen den Körnern rau sind und sich die Rauigkeitsberge berühren. Zwischen den Rauigkeitsbergen bildet sich ein Kanalsystem aus, das zu den Poren hin offen ist. Somit steht die Lauge in dem Spalt in hydraulischem Kontakt zu der Lauge in den Poren. Das bedeutet, im Spalt und in den Poren herrscht derselbe Druck und die Normalspannung zwischen den Körnern wird über die Rauigkeitsberge abgetragen (siehe Abbildung 3-5).



**Abbildung 3-5: Raue Kontaktzone zwischen den Salzkörnern**

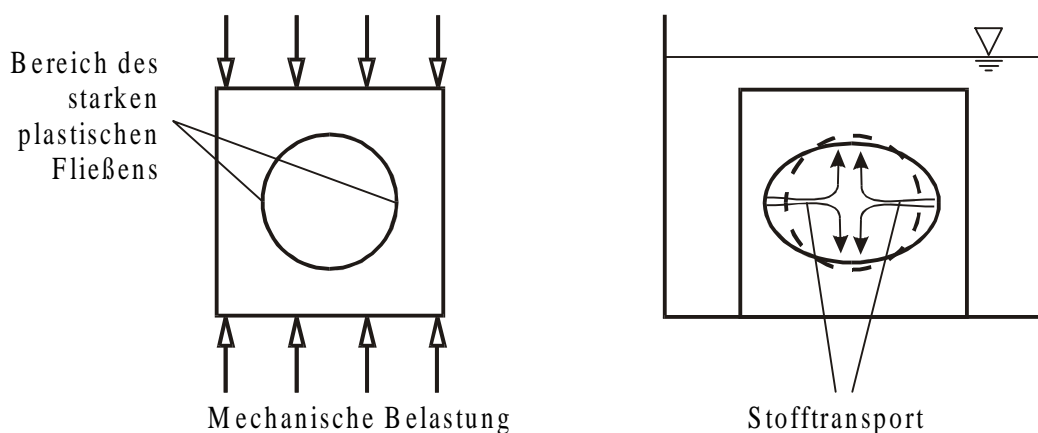
Das Kompaktionsmodell, das im Kapitel 3.1 vorgestellt wurde, beruht aber auf der Annahme, dass Salz besser in Lösung geht, wenn es unter hohen mechanischen Spannungen steht. Die höchsten Spannungen herrschen jedoch in den Rauigkeitsbergen. Sie sollten sich deshalb sehr schnell auflösen, wodurch die Rauigkeit im Kontaktbereich abgebaut wird und die Spalthöhe immer mehr abnimmt. In recht kurzer Zeit würde somit alle Lauge aus dem Spalt gepresst werden und die Kompaktion käme zum Erliegen. Dies ist aber nicht der Fall. In einigen Veröffentlichungen wurde die Vorstellung einer dynamisch stabilen Rauigkeitsstruktur entwickelt (z.B. /SPI 90/, /LEH 94/). Es wird angenommen, dass sich die Rauigkeitsberge mit unterschiedlicher Geschwindigkeit auflösen und in den Rauigkeitstälern sich das Salz zum Teil schneller löst als in den Bergen. Es entstehen somit immer neue Berge und Täler, im zeitlichen Mittel bleibt die Rauigkeit aber erhalten, da genau so viele Berge und Täler entstehen wie verschwinden.

Ein solcher Mechanismus kann sich nicht einstellen, wenn die Geschwindigkeit, mit der sich das Salz auflöst, nur von der mechanischen Spannung abhängt. Es muss also weitere Größen geben, die die Löslichkeit des Salzes beeinflussen und innerhalb des Spaltes variieren. Eine Veränderung der Lösungsgeschwindigkeit kann z.B. durch Gitterfehler in der Kristallstruktur verursacht werden /LEH 90/, wie sie durch chemische Verunreinigungen oder plastische Verformungen des Salzes hervorgerufen werden /URA 83/. Da die Salzkörner bei der Herstellung der Proben stark plastisch verformt wurden, muss tatsächlich mit zahlreichen Gitterfehlern in den Salzkörnern gerechnet werden. Ob die Gitterfehler in ausreichendem Maße innerhalb der Kontaktzone variieren, ist jedoch nicht bekannt.

### 3.2.3 Experimentelle Untersuchungen der Vorgänge in der Kontaktzone

Im diesem Abschnitt werden Experimente beschrieben, mit denen versucht wurde, oben genannte Theorien zu überprüfen.

Bosworth /BOS 81/ hat z. B. in seinen Experimenten den Einfluss von plastischen Verformungen auf die Löslichkeit nachgewiesen. Hierzu hat er in einer Salzscheibe (Kantenlänge 25 mm, Dicke 6 mm) ein Bohrung angebracht (Durchmesser 6 mm) und diese Salzscheibe senkrecht zur Bohrungsachse mechanisch belastet (Belastungen zwischen 12 und 30 bar) (siehe Abbildung 3-6). Am Umfang der Bohrung stellen sich somit unterschiedliche Spannungen ein, die zu unterschiedlich starken plastischen Verformungen führen.

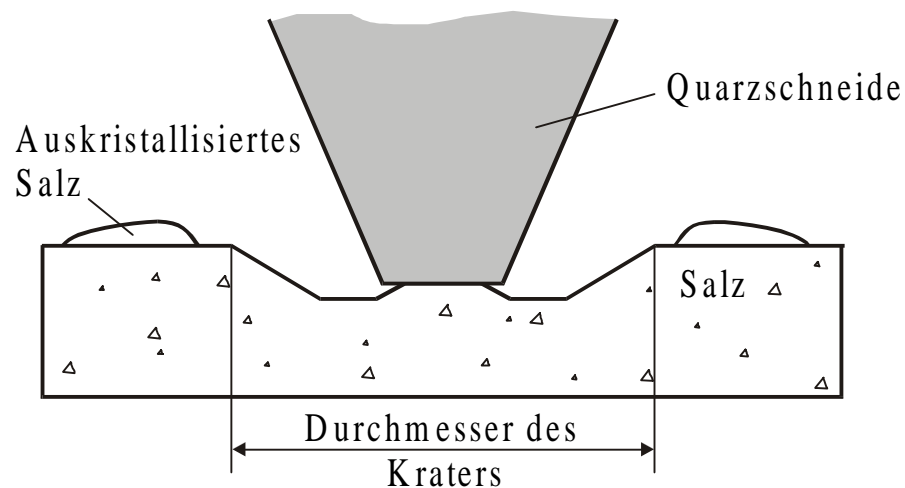


**Abbildung 3-6: Einfluss von plastischen Verformungen auf Umlöseprozesse**

In den meisten Fällen wurden die plastischen Verformungen so gering gehalten, dass eine Abweichung des Bohrungsquerschnittes von der Kreisform nicht gemessen werden konnte. Anschließend wurden die Salzscheiben im entlasteten Zustand in eine Salzlösung gelegt und eine Veränderung des Bohrungsquerschnittes beobachtet. Die kreisförmige Bohrung verformte sich innerhalb von 80 Stunden zu einem Oval, dessen lange Achse sich dabei senkrecht zur ursprünglichen Belastungsrichtung ausbildete. Das Verhältnis zwischen der kurzen und der langen Achse des Ovals betrug am Ende der Experimente zwischen 0,89 und 0,988. Es kam also zu Umlöseprozessen, bei denen das zuvor stärker belastete Salz in Lösung ging und an den weniger belasteten Stellen wieder kristallisierte. Nach Bosworths Abschätzungen

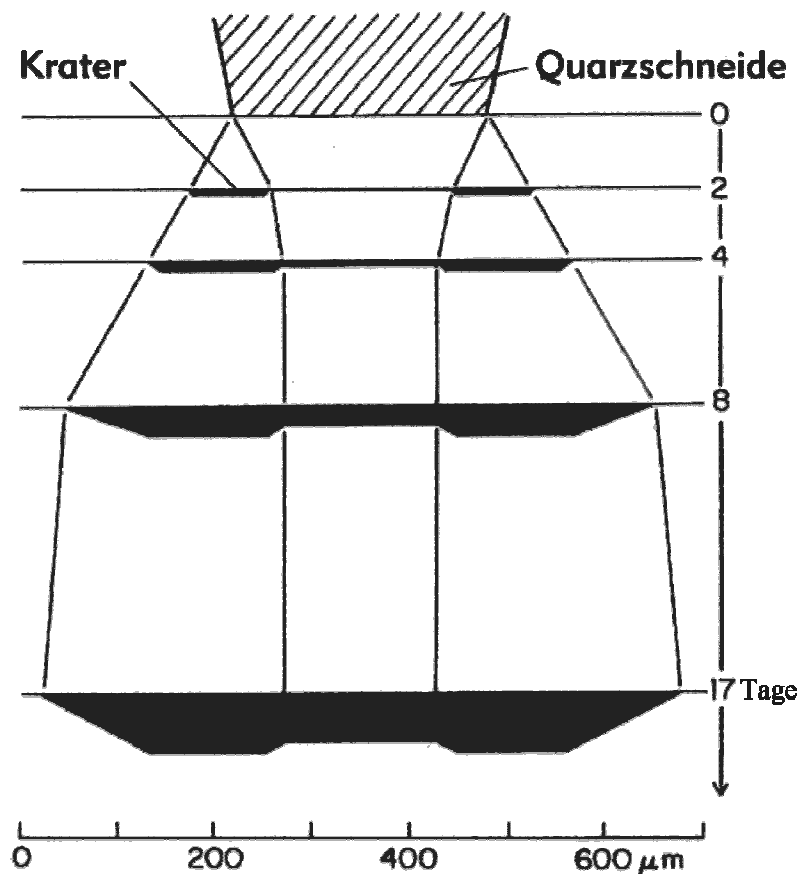
kann man davon ausgehen, dass der Einfluss der plastischen Verformungen auf die Löslichkeit in derselben Größenordnung liegen, wie der Einfluss der elastischen Verformungen. Wenn nun die plastischen Verformungen innerhalb der Kontaktzone zwischen den Salzkörnern variieren, dann könnten sie eine dynamisch stabile Rauigkeitsstruktur verursachen.

Tada und Siever /TAD 85/ konnten zeigen, dass sich im makroskopischen Maßstab aus einer ebenen, einkristallinen Salzplatte eine unebene Fläche bilden kann. Bei ihrem Experiment wurde mit einer Quarzschneide (Breite von 0,26 mm) auf eine Salzplatte gedrückt (Belastung 180 bar), die sich in einem gerührten Bad mit gesättigter Salzlauge befand. Dabei löste sich das Salz unter der Schneide auf und die Schneide versank langsam im Salz.



**Abbildung 3-7: Einfluss von Spannungen auf eine Salzoberfläche**

Aber auch um die Schneide herum ging das Salz in Lösung und innerhalb von 14 Tagen bildete sich ein Krater mit 0,6 mm Durchmesser, der zum Teil der Schneide vorseilte. Verursacht wird der Krater dadurch, dass nicht nur das Salz direkt unter der Schneide belastet wird, sondern auch in dem Bereich um die Schneide herum werden Spannungen verursacht, wenn auch nicht so große wie unter der Schneide.



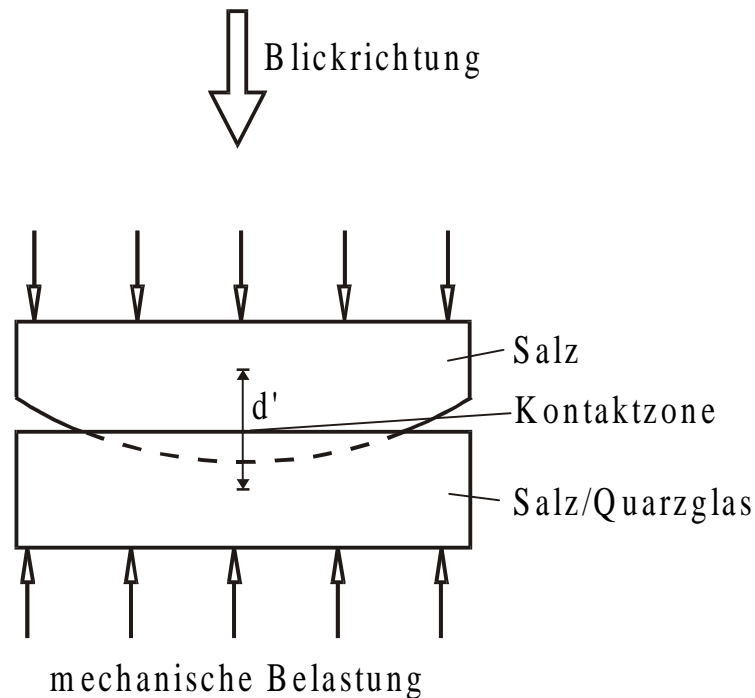
**Abbildung 3-8: Entwicklung des Kraters unter der Quarzschneide**

Trotzdem kann es dazu kommen, dass das Salz unter der Schneide langsamer in Lösung geht als das Salz um die Schneide herum (siehe Abbildung 3-8). Denn das Salz, das sich nicht unter der Schneide befindet, kann direkt in die Lösung übergehen, während das Salz darunter erst durch einen engen Spalt diffundieren muss. Das gelöste Salz kristallisierte am Rande des Kraters wieder aus.

Stellt man sich die Quarzschneide durch eine Reihe von Rauigkeitsbergen (s. o.) ersetzt vor, dann würde dieser Vorgang dafür sorgen, dass die Kontaktflächen zwischen den Salzkörnern rau bleiben.

Hickman und Evans (/HIC 91/, /HIC 92/, /HIC 94/) führten ein Experiment durch, mit dem sie in der Lage waren, während der Kompaktion die Kompaktionszone mit einem Lichtmikroskop zu beobachten. Sie fertigten Linsen (Kugelabschnitt) aus NaCl- Einkristallen an, deren Oberfläche derart poliert wurde, dass sie in der Lage waren, durch die Linsen hindurch die Kontaktzone zu beobachten (Abbildung 3-9). Die Linsen pressten sie (Belastung 10 bis 140 bar) auf ebenfalls polierte Platten, die entweder wieder aus Salz oder aus Quarzglas bestanden. Die Linse und die Platte wurden dabei wieder in ein Bad aus gesättigter Lauge getaucht. Bei der Materialkombination Salz/Quarzglas wurde eine Annäherung von Platte und Linse (Verringerung der Strecke  $d'$  in Abbildung 3-9) festgestellt, bei der die Salzlinse abflachte und sich eine kreisförmige Kontaktfläche bildete, wobei die Annäherungsgeschwindigkeit proportional zur aufgebrachten Last war /HIC 91/.

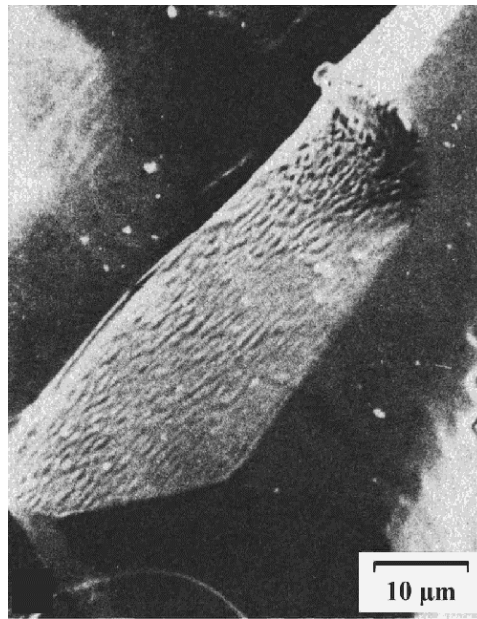




**Abbildung 3-9: Annäherung der Salzlinsen**

Sie konnten jedoch nicht beobachten, dass die Kontaktflächen rau wurden. Entweder blieben die Flächen tatsächlich glatt oder die Rauigkeit der Oberfläche war kleiner als die Auflösung des Lichtmikroskopes. Es stellt sich jedoch ganz allgemein die Frage, inwieweit Untersuchungen an polierten Einkristallen übertragbar sind auf die Vorgänge in polykristallinem Salz, das weder chemisch rein ist noch polierte Oberflächen besitzt. So waren Hickman und Evans in der Lage, die Annäherungsgeschwindigkeit um das fünffache zu erhöhen, indem sie die Kontaktzone mit einer dünnen (ca.  $0,8\ \mu\text{m}$ ) Lehmschicht überzogen. Dies macht den Einfluss von Verschmutzungen in der Kontaktzone deutlich. Der Lehm hat vermutlich die Spalthöhe derart gesteigert, dass für den Stofftransport aus dem Spalt heraus eine wesentlich größere Querschnittsfläche zur Verfügung stand, was zur Erhöhung der Kompaktionsgeschwindigkeit führte. Das andere Extrem stellte sich bei den Experimenten mit der Materialkombination Salz/Salz ein. Hier kam es zu keiner Annäherung, sondern die Linsen wuchsen zusammen. Ein Vorgang, der in der Geologie unter dem Begriff „crack healing“ bekannt ist.

Bei allen Untersuchungen, die Spiers /SPI 90/ an polykristallinem, aber chemisch reinem Salz durchgeführt hat, kam es immer zu einer Kompaktion, wenn die Salzkörner sich in einer Salzlauge befanden. Bei seinen Untersuchungen füllte er eine Gummiblase mit Salzkörnern, deren Durchmesser zwischen 180 und 355  $\mu\text{m}$  lagen. Über die Gummiblase wurden die Körner mit einem Überlagerungsdruck zwischen 5,5 und 43 bar belastet. Sobald die Blase mit Salzlauge gefüllt wurde, kam es zur Kompaktion, wobei die Salzlösung über ein Röhrchen entweichen konnte. Anschließend wurden die Proben mit Pressluft getrocknet und für mikroskopische Untersuchungen präpariert. Besonders interessant sind hierbei die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von der Kontaktzone zwischen zwei Salzkörnern (siehe Abbildung 3-10).



**Abbildung 3-10: Kontaktbereich zwischen zwei Salzkörnern**

Damit die Kontaktzone optisch zugänglich war, mussten die Salzkörner zuvor gewaltsam getrennt werden. Man erkennt auf den Aufnahme deutlich die raue Oberflächenstruktur der Körner im Bereich der Kontaktzone. Leider ist auch mit diesen Aufnahmen nicht endgültig die Frage nach der Struktur der Kontaktzone geklärt, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die beobachtete Struktur sich erst durch die Präparation der Proben für die mikroskopischen Aufnahmen bildete.

Durch welchen Mechanismus der Spalt in der Kontaktzone erhalten bleibt, kann zur Zeit noch nicht endgültig geklärt werden. Es gibt zwar zahlreiche experimentelle und einige theoretische Untersuchungen, die sich aber zum Teil widersprechen und zum Teil auch nicht übertragbar sind auf die zu erwartenden Verhältnisse in einem Endlager. Bei allen Untersuchungen an gepresstem Steinsalz stellt sich sowohl die Höhe des Spaltes als auch die Struktur des Spaltes als noch ungeklärtes Problem dar. So kommen Literaturangaben über die Spalthöhe zustande, die zwischen 1 und 500 nm liegen.

Zur endgültigen Klärung des Problems müsste man in der Lage sein, das Innere der Kontaktzone während der Kompaktion zu beobachten und dies mit einer Auflösung, wie sie Rasterelektronenmikroskope besitzen.

Unbestritten ist jedoch, dass die Spalte während der Kompaktion bestehen bleiben.

### 3.3 Entropieerzeugung während der Kompaktion

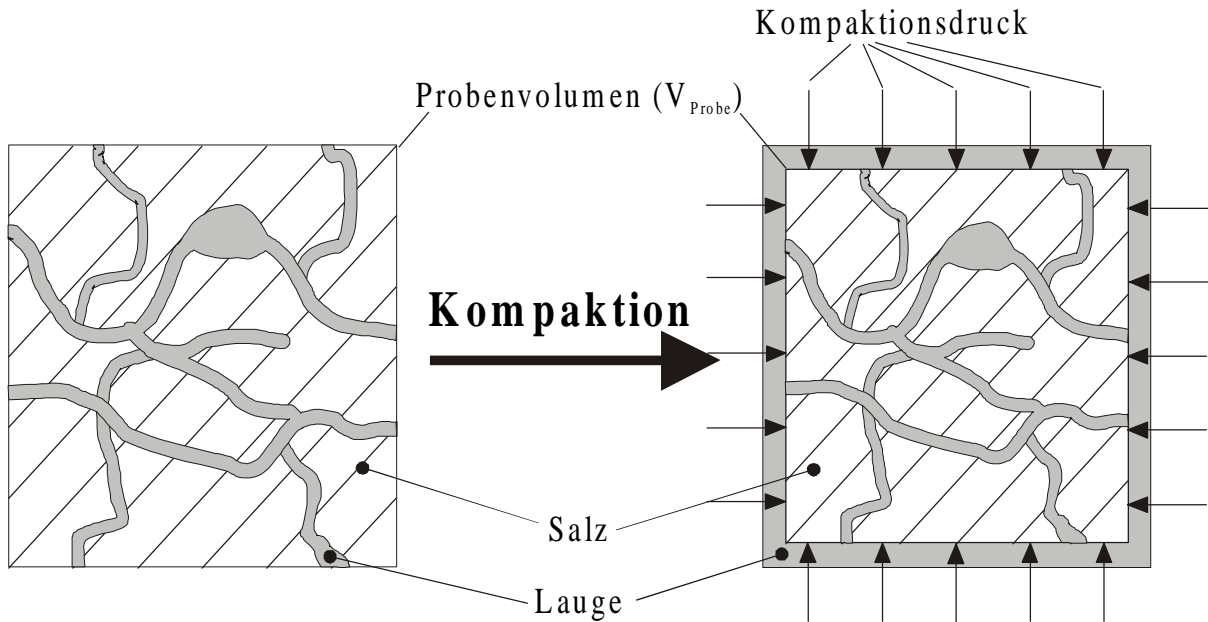
In diesem Kapitel soll die während der Kompaktion der Probe entstehende Entropie berechnet werden. Die entstehende Entropie ist ein Maß für die Irreversibilität der Kompaktion. Die Entwicklung eines Modells mit dem es möglich ist die Entropieproduktion zu berechnen stellt einen ersten Schritt dar, hin zur Entwicklung eines Modells mit dem die Kompaktionsgeschwindigkeit berechnet werden kann (/LEH 85/, /LEH 90/, /HEI 95/, SPI90).

Wie bereits in Kapitel 3.1 dargestellt kompaktieren die Proben aufgrund von Umlöseprozessen die aus drei Teilprozessen bestehen: dem Auflösen des festen Salzes, dem Stofftransport des Salzes aus dem Spalt in die Poren hinein und dem Kristallisieren des Salzes. Der langsamste der drei Schritte ist nun für die Geschwindigkeit der Kompaktion bestimmend und bestimmt auch die Entropieproduktionsrate ( $\sigma$ ) (siehe Kapitel „Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt“). Bei Steinsalz ist der Stofftransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, somit kann die Entropieproduktion durch Auflösen und Kristallisieren vernachlässigt werden (siehe Kapitel 3.4, /LEH 90/, /SPI 90/, /KRU 98/).

Des Weiteren wird die Kompaktion als quasi isotherm angenommen werden, da während der Experimente die Temperatur auf konstant 40 °C gehalten wurde. Dies bedeutet, dass durch die Kompaktion eventuell entstehende Wärme unter einem vernachlässigbar kleinen Temperaturgradient abgeführt wird und somit durch den Wärmestrom keine Entropie produziert wird (siehe /MEI 59/). Der Beweis, dass sich tatsächlich nur hinreichend kleine Temperaturgradienten einstellen, muss leider offen bleiben. Zu beachten ist, dass mit dieser Annahme nicht ausgeschlossen ist, dass sich eine Entropieströmung auf Grund des Wärmestroms einstellt, sondern nur die Entropieproduktion ausgeschlossen wird.

Durch die Kompaktion wird die Lauge, die sich in den Hohlräumen der Probe befindet, aus der Probe gepresst (siehe Abbildung 3-11). Dabei wird die Lauge als reibungsfreies Fluid angesehen, wodurch eine Energiedissipation (bzw. Entropieproduktion) auf Grund von Reibung im Fluid ausgeschlossen ist.

Im Weiteren wird es nun darum gehen, die Entropieproduktion während der Kompaktion zu bestimmen, wobei hier davon ausgegangen wird, dass die Probe nicht durchströmt wird. Auf den Einfluss des Durchströmens der Probe wird in Kapitel 3.5 eingegangen.



**Abbildung 3-11: Darstellung der Systemgrenzen**

Nach Meixner /MEI 59/ lässt sich nun die Entropieproduktionsrate, die sich auf Grund von Stofftransportvorgängen einstellt ( $\sigma_{Diff}$ ), wie folgt berechnen:

$$\sigma_{Diff} = \sum_{i=1}^k J_i \left( \frac{F_i}{T} - \nabla \frac{\mu_i}{T} \right) \quad 3-2$$

wobei die Entropieproduktionsrate (siehe Gleichung 3-3) definiert ist als die pro Zeit- und Volumeneinheit entstehende Entropie. Das Bezugsvolumen ist hier das Volumen in dem der Stofftransport ( $V_{Diff}$ ) stattfindet.

$$\sigma_{Diff} = \frac{dS}{dt} \frac{1}{V_{Diff}} \quad 3-3$$

Unter der Voraussetzung, dass sowohl die Temperatur als auch der Druck konstant sind und weder elektrische noch magnetische Felder anliegen, stellt Gleichung 3-2 den einzigen Entropieproduktionsterm dar. Dabei ist  $J_i$  die Diffusionsstromdichte (relativ zur Schwerpunktschwindigkeit) der i-ten von k Komponenten,  $F_i$  ist die Massenkraft, die auf die Masse der i-ten Komponente wirkt (z.B. Magnetfeld, Erdschwerefeld) und  $\mu_i$  ist das chemische Potential der Komponente i. Hier kommen jedoch nur zwei Komponenten vor, nämlich Salz (Index s) und Wasser (Index w). Vernachlässigt man den Einfluss des Erdschwerefeldes ( $F_i=0$ ) und macht von der Summationsbedingung  $\sum_{i=1}^k J_i = 0$  Gebrauch, dann lässt sich Gleichung 3-2 wie folgt vereinfachen:

$$T\sigma_{Diff} = -J_s \cdot \nabla(\mu_s - \mu_w) \quad 3-4$$

Unter den oben genannten Voraussetzungen lässt sich die Diffusionsstromdichte mit Hilfe der chemischen Potentiale und der phänomenologischen Koeffizienten ( $L_{ij}$ ) beschreiben.

$$J_i = - \sum_{j=1}^n L_{ij} \nabla \frac{\mu_j}{T} \quad 3-5$$

Aus den onsager-casimirschen Reziprozitätsbeziehungen kann man die Beziehung  $L_{ij}=L_{ji}$  ableiten und aus der Abhängigkeit der Diffusionsstromdichten folgt  $\sum_{i=1}^k L_{ij} = 0$ . Setzt man diese beiden Beziehungen in Gleichung 3-5 ein, dann ergibt sich die Salzdifusionsstromdichte zu

$$J_s = -L \nabla (\mu_s - \mu_w) \quad 3-6$$

wobei die Abkürzung  $L=L_{ss}/T$  verwendet wurde.

Durch Einsetzen von Gleichung 3-6 in Gleichung 3-4 erhält man:

$$T\sigma_{Diff} = L \cdot (\nabla(\mu_s - \mu_w))^2 = L \left( (\nabla\mu_s) - (\nabla\mu_w) \right)^2 \quad 3-7$$

Zur Vereinfachung soll nun das chemische Potential des Wassers mit dem chemischen Potential des Salzes ausgedrückt werden. Diesen Zusammenhang erhält man aus der Gibbs-Duhem-Gleichung /STE 92/, indem man sie durch die Masse (m) der Lösung (Index l) dividiert.

$$S_l dT - V_l dP + \sum_{i=1}^k w_i d\mu_i = 0 \quad 3-8$$

$w_i$  ist dabei der Massenbruch der Komponente i mit der Definition  $w_i = \frac{m_i}{m}$ .  $S_l$  ist die Entropie der Lösung und  $V_l$  ihr Volumen, wobei beide Größen auf die Masse der Lösung bezogen sind. Da sowohl konstante Temperatur als auch konstanter Druck vorausgesetzt wurden, ist  $dT=dP=0$  und mit der Bedingung  $\sum w_i = 1$  erhält man den gesuchten Zusammenhang zwischen den chemischen Potentialen,

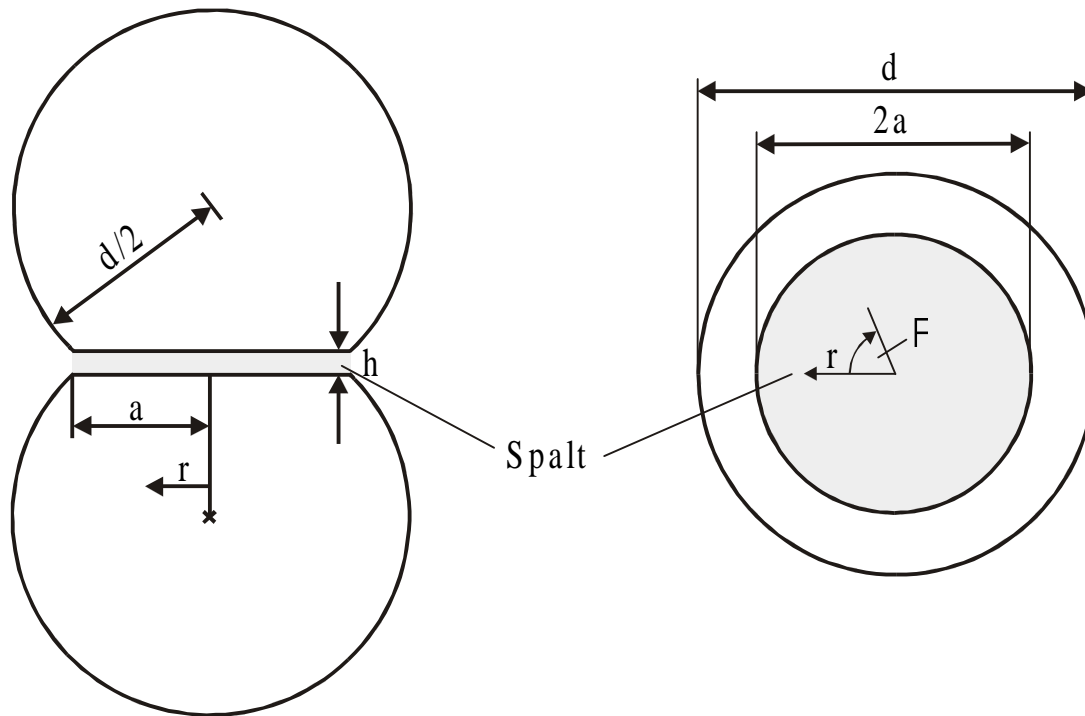
$$d\mu_w = d\mu_s \frac{w_s}{w_s - 1} \quad 3-9$$

so dass sich Gleichung 3-7 vereinfachen lässt zu:

$$T\sigma_{Diff} = L (\nabla\mu_s)^2 \frac{1}{(1 - w_s)^2} \quad 3-10$$

Um die Entropieproduktionsrate berechnen zu können, muss somit der Gradient des chemischen Potentials bekannt sein. Mit Hilfe der Kettenregel (siehe Gleichung 3-11) kann das Problem in zwei Teilprobleme zerlegt werden, zum einen in die Bestimmung der Änderung des chemischen Potentials mit dem Massenbruch und zum anderen in die Bestimmung des Gradienten des Massenbruchs. Im Weiteren sollen nun diese beiden Terme bestimmt werden.





**Abbildung 3-13: Abplattung der Kugeln während der Kompaktion; Spalt aus zwei Blickrichtungen**

Die Höhe des Spaltes ( $h$ ) möge während der Kompaktion konstant bleiben wohingegen der Radius der Kontaktfläche ( $a$ ) mit zunehmender Stauchung zunimmt. Dabei wird die Stauchung der Probe mit der Größe  $e_v$  beschrieben, die die Volumenabnahme ( $\Delta V_{\text{Probe}}$ ) bezogen auf das Anfangsvolumen ( $V_{\text{Probe}, 0}$ ) angibt.

$$e_v = \frac{\Delta V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}, 0}} \quad 3-12$$

Die Kompaktionsgeschwindigkeit ( $\dot{\beta}$ ) hingegen gibt die Geschwindigkeit der Volumenänderung an ( $\dot{V}_{\text{Probe}}$ ) bezogen auf das aktuelle Volumen der Probe ( $V_{\text{Probe}}$ ).

$$\dot{\beta} = -\dot{V}_{\text{Probe}} / V_{\text{Probe}} \quad 3-13$$

Nach der Einführung dieser Ersatzstruktur kann nun der Gradient des Massenbruchs ermittelt werden. Er ergibt sich aus dem Konzentrationsverlauf, den man mit Hilfe einer Stoffmengenbilanz über die Kontaktstelle (bzw. Spalt) bestimmen kann, die hier in Zylinderkoordinaten aufgestellt wurde /BIR 60/ (Gleichung 3-14, siehe auch Abbildung 3-13).

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{sr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{s\phi}}{\partial \phi} + \frac{\partial N_{sz}}{\partial z} \right) = R_s \quad 3-14$$

Im stationären Zustand sind alle Zeitableitungen gleich null. Der Stoffübergang von den Wänden des Spaltes in den Spalt kann als quasi momentan angesehen werden, da die Spalthöhe wesentlich geringer ist als seine Länge. Deshalb kann das Spaltvolumen als homogene

Quelle für Salz angesehen werden. Somit kann das Problem als eindimensional betrachtet werden (Radial; also r-Richtung).

Setzt man weiter voraus, dass der Spalt während der Kompaktion eben bleibt, dann ist die Menge an Salz, die pro Zeit in Lösung geht ( $R_s$ ), über der Spaltlänge konstant. Die Stoffmengenbilanz nimmt dann folgende Form an:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{sr}) = R_s \quad 3-15$$

$N_{sr}$  ist der Stoffmengenstrom an Salz in r-Richtung bezüglich eines ortsfesten Koordinatensystems und setzt sich aus dem Diffusionsstrom  $J_s^*$  ( $J_s^*$  ist bezogen auf die mittlere molare Geschwindigkeit) und einem konvektiven Anteil  $x_s (N_{sr} + N_{wr})$  zusammen /BIR 60/.

$$N_{sr} = J_s^* + x_s (N_{sr} + N_{wr}) \quad 3-16$$

Der Stoffmengenstrom des Wassers ( $N_{wr}$ ) ist jedoch gleich null, da das Wasser nicht in das feste Salz hineindiffundiert. Es handelt sich hierbei also um eine einseitige Diffusion.

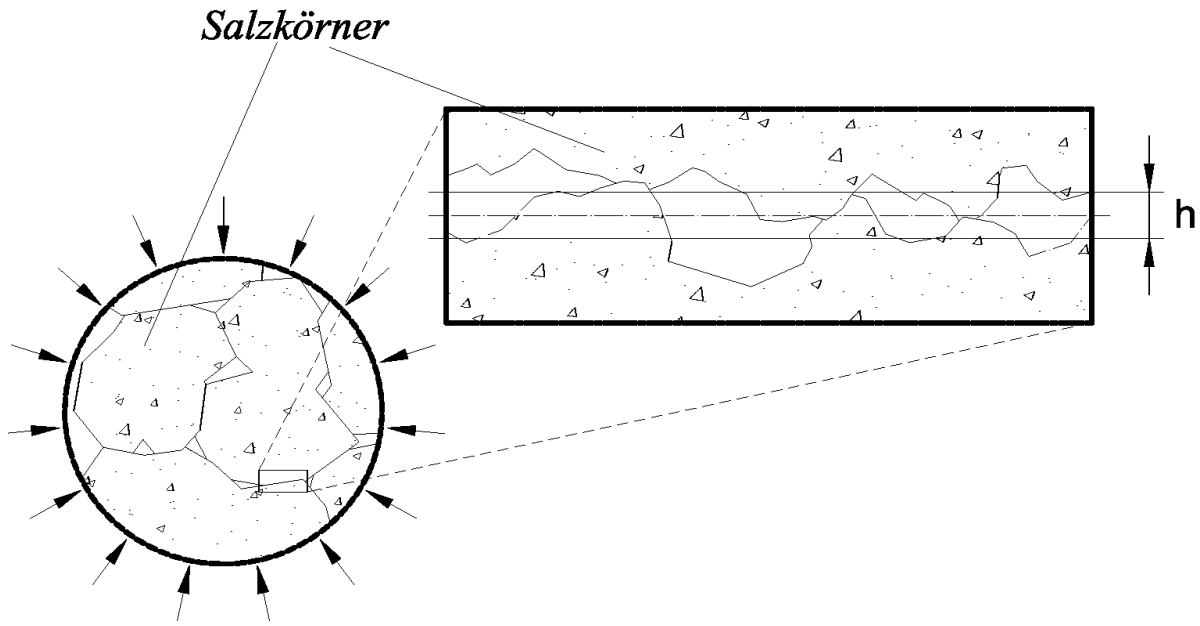
$$N_{sr} = \frac{J_s^*}{1 - x_s} \quad 3-17$$

Der Molenbruch ( $x_s$ ) ist jedoch selbst bei einer gesättigten Natriumchloridlösung noch so klein ( $x_s \approx 0,1$  bei 40 °C /STO 59/), dass man den konvektiven Anteil des Stofftransports vernachlässigen kann /LEH 90/, wodurch sich eine wesentlich einfachere Stoffmengenbilanz ergibt. Der Stoffmengenstrom ist dann gleich dem Diffusionsstrom, der sich mit dem 1. Fickschen Gesetz beschreiben lässt.

$$N_{sr} = J_s^* = -D \nabla C_s \quad 3-18$$

Die Kontaktfläche zwischen den Körnern ist jedoch rau und es kommt zu punktuellen Berührungen zwischen den Salzkörnern (siehe Abbildung 3-14).





**Abbildung 3-14: Darstellung der realen Spaltstruktur**

Die Rauigkeit behindert den Stofftransport gleich in mehrfacher Weise, so verringern die Berührstellen zwischen den Salzkörnern die für die Diffusion zur Verfügung stehende Querschnittsfläche, wodurch gleichzeitig der Diffusionsweg verlängert wird. Ein weiterer Widerstand entsteht durch die Änderung der Spalthöhe über der Spaltlänge /HOH 96/. Alle diese Widerstände sollen hier in einem Tortuositätsfaktor ( $\Omega_D$ ) zusammengefasst werden, analog zu Kapitel 2.2, wobei durch den Index D angedeutet wird, dass es sich hierbei um ein Tortuositätsfaktor bezüglich der Diffusion handelt. Damit folgt:

$$N_{sr} = J_s^* = -D \frac{1}{\Omega_D} \nabla C_s \quad 3-19$$

Warum der Spalt bei der Kompaktion erhalten bleibt, wurde bereits in Kapitel 3.2 diskutiert. Mit Gleichung 3-19 ergibt sich die Differentialgleichung der Stoffbilanz zu

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r D \frac{1}{\Omega_D} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) = R_s \quad 3-20$$

Mit der Randbedingung, dass die Konzentration am Spaltrand gleich  $C_s^0$  ist ( $C_s^0 = C_s(r=a)$ ), und aus  $\frac{\partial C(r=0)}{\partial r} = 0$  (Symmetrie zu Punkt  $r=0$ ) folgt deren Lösung (Gleichung 3-21).

$$C_s = C_s^0 + \frac{R_s \Omega_D}{4D} (a^2 - r^2) \quad 3-21$$

D ist der Diffusionskoeffizient des Salzes im Wasser und a ist der Radius der Kontaktstelle (siehe Abbildung 3-13). Der Konzentrationsgradient ist somit gleich:

$$\nabla C_s = -\frac{R_s \Omega_D}{2D} r \quad 3-22$$

Der Gradient des Massenbruchs ergibt sich mit der Lösungsdichte ( $\rho_l$ ) und mit der Molmasse des Salzes ( $M_l$ ) zu

$$\nabla w_s = -\frac{M_s R_s \Omega_D}{2D \rho_l} r \quad 3-23$$

Damit wäre das erste Teilproblem zur Bestimmung des chemischen Potentialgradienten gelöst. Das zweite Teilproblem kann man lösen, indem man die Salzdifusionsstromdichte (Gleichung 3-6) mit dem 1. Fickschen Gesetz vergleicht. Nach [BIR 60] kann man das 1. Ficksche Gesetz aber auch in der Form

$$J_s = -\rho_l D \nabla w_s \quad 3-24$$

schreiben. Vergleicht man dieses mit Gleichung 3-6 und wendet wieder die Gibbs-Duhem-Gleichung an (Gleichung 3-8 und 3-9), dann kommt man über Gleichung 3-25

$$J_s = -L \frac{1}{1-w_s} \nabla \mu_s \quad 3-25$$

zu dem Ergebnis

$$\frac{\partial \mu_s}{\partial w_s} = \frac{1-w_s}{L} D \rho_l \quad 3-26$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3-26 und 3-23 in Gleichung 3-11 erhält man den gesuchten Gradienten des chemischen Potentials.

$$\nabla \mu_s = -\frac{1-w_s}{L} \frac{R_s M_s \Omega_D}{2} r \quad 3-27$$

Die volumenbezogene Entropieproduktionsrate ( $\sigma_{Diff}$ , Gleichung 3-10) ergibt sich somit zu

$$T \sigma_{Diff} = \frac{R_s^2 M_s^2 \Omega_D^2}{4L} r^2 \quad 3-28$$

Die je Spalt entstehende Entropie erhält man, wenn man Gleichung 3-28 über das Volumen des Spaltes integriert. Dabei wurde angenommen, dass  $\Omega_D$  und  $L$  konstant sind und  $h$  die mittlere Spalthöhe ist.

$$T \sigma_{Spalt} = \int \frac{R_s^2 M_s^2 \Omega_D^2}{4L} r^2 dV = 2\pi h \frac{R_s^2 M_s^2 \Omega_D^2}{4L} \int_0^a r^3 dr = \frac{\pi}{8} \frac{R_s^2 M_s^2 \Omega_D^2}{L} a^4 h \quad 3-29$$

Diese Gleichung lässt sich noch etwas vereinfachen, indem man von den geometrischen Beziehungen  $R_s = \frac{1}{3} \frac{\rho_{Salz, fest}}{M_s} \dot{\beta} \frac{d}{h}$  und  $a^2 \approx d^2 \frac{e_v}{6}$  Gebrauch macht (siehe Abbildung 3-13). Die

zweite Beziehung gilt jedoch nur für kleine Stauchungen.  $\rho_{\text{Salz,fest}}$  ist dabei die Dichte des festen Salzes.

$$T\sigma_{\text{Spalt}} = \frac{\pi}{2592} \frac{\rho_{\text{Salz,fest}}^2 \Omega_D^2}{L} \frac{d^6}{h} e_v^2 \dot{\beta}^2 \quad 3-30$$

Die Gleichung enthält noch den aus der irreversiblen Thermodynamik stammenden phänomenologischen Koeffizienten  $L$ . Leider ist dieser sehr ungebräuchlich, so dass es nötig ist, ihn durch gebräuchlichere Größen zu ersetzen. Ausgehend von Gleichung 3-26 kann man schreiben:

$$L = (1 - w_s) D \rho_l \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial w_s} \right)^{-1} \quad 3-31$$

Alle Größen, bis auf den Zusammenhang zwischen  $\mu_s$  und  $w_s$ , sind hier bekannt. Wendet man die Kettenregel an, erhält man wieder zwei Teilprobleme (Gleichung 3-32), von denen das eine sehr einfach zu lösen ist (Gleichung 3-33).

$$\left( \frac{\partial \mu_s}{\partial w_s} \right) = \frac{\partial \mu_s}{\partial x_s} \frac{\partial x_s}{\partial w_s} \quad 3-32$$

$$\frac{\partial x_s}{\partial w_s} = \frac{\rho_l}{C_l M_s} \quad 3-33$$

Der Zusammenhang zwischen dem Molenbruch und dem chemischen Potential ist allgemein /STE 92/

$$\mu_s = \mu_s^0 + \frac{\Re T}{M_s} \ln(\gamma_s x_s) \quad 3-34$$

Dabei ist  $\mu_s^0$  das chemische Bezugspotential bei unendlicher Verdünnung der Lösung,  $\gamma_s$  der rationelle Aktivitätskoeffizient ( $\gamma_s=1$  bei unendlicher Verdünnung) und  $\Re$  die allgemeine Gaskonstante.

Die Ableitung nach  $x_s$  ergibt sich zu:

$$\frac{\partial \mu_s}{\partial x_s} = \frac{\Re T}{M_s} \left( \frac{1}{x_s} + \frac{1}{\gamma_s} \frac{\partial \gamma_s}{\partial x_s} \right) \quad 3-35$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 3-35, 3-33, 3-32 und 3-31 in Gleichung 3-30 kann man  $L$  eliminieren und erhält:

$$\sigma_{\text{Spalt}} = \frac{\pi \Re}{2592} \frac{\rho_{\text{Salz,fest}}^2 \Omega_D^2}{(1 - w_s) D C_l M_s^2} \frac{d^6}{h} \left( \frac{1}{x_s} + \frac{1}{\gamma_s} \frac{\partial \gamma_s}{\partial x_s} \right) e_v^2 \dot{\beta}^2 \quad 3-36$$

Gleichung 3-36 gibt also an wie viel Entropie pro Spalt während der Kompaktion erzeugt wird. Um diese Ergebnis besser mit den Experimenten vergleichen zu können erscheint es sinnvoller die Entropieproduktion nicht auf die Anzahl der Spalte zu beziehen, sondern sie auf

ein repräsentatives Volumen (bzw. das Probenvolumen) zu beziehen. Ein solches repräsentatives Volumen stellt eine Kugel inklusive der sie umgebenden Hohlräume ( $v'$ ) dar.

$$v' = d^3 \frac{1}{\sqrt{2}} \quad 3-37$$

Jede Kugel berührt jedoch 12 weitere Kugeln, wobei ein Spalt immer durch die Berührung von zwei Kugeln zustande kommt. Das bedeutet innerhalb des repräsentativen Volumens befinden sich im Mittel 6 Spalten. Somit ergibt sich die pro Probenvolumen bezogene Entropieproduktion ( $\sigma_{\text{Probe}}$ ) zu

$$\sigma_{\text{Probe}} = \frac{6}{v'} \sigma_{\text{Spalt}} = \frac{\pi \Re}{432\sqrt{2}} \frac{\rho_{\text{Salz, fest}}^2 \Omega_D^2}{(1-w_s) D C_l M_s^2} \frac{d^3}{h} \left( \frac{1}{x_s} + \frac{1}{\gamma_s} \frac{\partial \gamma_s}{\partial x_s} \right) e_v^2 \dot{\beta}^2 \quad 3-38$$

Gleichung 3-38 stellt ein physikalisch begründetes Modell der Entropieproduktion während der Kompaktion dar. Leider ist es nicht möglich dieses Modell mit den Experimentalergebnissen zu vergleichen, da es keine Methode gibt, die Entropieerzeugung direkt zu messen. Gleichung 3-38 kann jedoch als erster Schritt angesehen werden um ein Modell der Steinsalzkompaktion zu entwickeln, das die Geschwindigkeit der Kompaktion in Abhängigkeit von den Randbedingungen (z. B. Überlagerungsdruck) angibt.

Alle Größen, die in Gleichung 3-38 eingehen, sind aus der Literatur bekannt oder können direkt gemessen werden, mit Ausnahme der geometrischen Größen ( $d$ ,  $h$ ) und des Tortuositätsfaktors. Die Bestimmung dieser Größen ist zur Zeit nur bedingt möglich und man wird sich zur Anwendung von Gleichung 3-38 im Wesentlichen mit Schätzungen behelfen müssen. Ebenso sind die vorgenommenen geometrischen Vereinfachungen nicht zu unterschätzen. Das entwickelte Modell der Entropieproduktion sollte jedoch in der Lage sein die Zusammenhänge zumindest qualitativ richtig wiederzugeben.

### 3.4 Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt

Bei der Herleitung des Kompaktionsmodells (siehe Kapitel „Entropieerzeugung während der Kompaktion“) wird davon ausgegangen, dass die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, bzw., dass die Entropieproduktion im Wesentlichen durch die Diffusion verursacht wird, wobei diese beiden Aussagen hier identisch sind (s. u.). Die Begründung für diese Annahme soll anhand der irreversiblen Thermodynamik hergeleitet werden. Mit ihrer Hilfe kann man das Verhältnis der Entropieproduktionsraten der einzelnen Teilschritte durch das Verhältnis der zugehörigen phänomenologischen Koeffizienten ausdrücken und es wird sich zeigen, dass die Diffusion den wesentlichen Beitrag zur Entropieproduktion liefert.

In der irreversiblen Thermodynamik wird davon ausgegangen, dass nach der Reduktion auf unabhängige Flüsse und Kräfte sich die Entropieproduktionsdichte als Summe darstellen lässt (Gleichung 3-39).

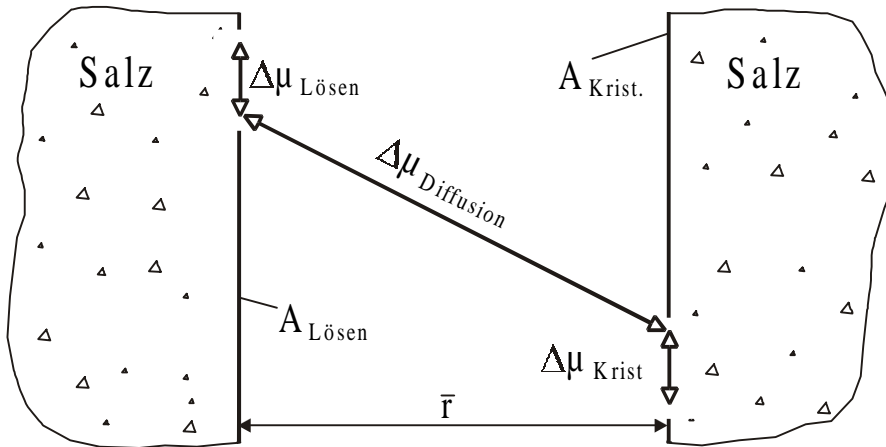
$$\sigma = \sum_{i=1}^m Y_i X_i \quad 3-39$$

Dabei sind  $Y_i$  die skalaren Flüsse bzw. die Komponenten der vektoriellen oder tensoriellen Flüsse (z.B. Wärmestrom, Stoffstrom) und  $X_i$  sind die zugeordneten skalaren Kräfte bzw. die Komponenten der vektoriellen oder tensoriellen Kräfte (z. B. Gradient des Kehrwertes der absoluten Temperatur, Gradient des chemischen Potentials). Im Allgemeinen können die Flüsse  $Y_i$  von allen Kräften  $X_1$  bis  $X_m$  abhängen (z.B. Thermodiffusion, Druckdiffusion), diese Kopplungen sind jedoch meist sehr schwach. Da bei der Herleitung des Kompaktionsmodells von konstanter Temperatur und konstantem Druck ausgegangen wurde, kann man hier diese Kopplungen vernachlässigen, so dass  $Y_i$  nur von  $X_i$  abhängt. Die Umlöseprozesse bestehen nun aus drei Teilschritten, dem Auflösen des Salzes, der Diffusion des Salzes und der Kristallisation. Die gesamte Entropieproduktion ( $\bar{\sigma}$ ) erhält man durch Integration über die Produkte aus Kräften und Flüssen, die zum jeweiligen Teilprozess (Lösen, Diffundieren und Kristallisieren) gehören. Beim Lösen und Kristallisieren muss dabei über die jeweilige Fläche der Fest-flüssig- Phasengrenze integriert ( $A_{\text{Lösen}}$  bzw.  $A_{\text{Krist.}}$ ) werden und bei der Diffusion über das Volumen ( $V_{\text{Diffusion}}$ ), in dem die Diffusion stattfindet.

$$\bar{\sigma} = \int_{A_{\text{Lösen}}} Y_{\text{Lösen}} X_{\text{Lösen}} dA + \int_{V_{\text{Diffusion}}} Y_{\text{Diffusion}} X_{\text{Diffusion}} dV + \int_{A_{\text{Krist.}}} Y_{\text{Krist.}} X_{\text{Krist.}} dA \quad 3-40$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit soll im Weiteren der Anschaulichkeit wegen das Problem eindimensional betrachtet werden, so dass sich die Entropieproduktion vereinfacht zu

$$\bar{\sigma} = \bar{Y}_{\text{Lösen}} \bar{X}_{\text{Lösen}} + \bar{Y}_{\text{Diffusion}} \bar{X}_{\text{Diffusion}} + \bar{Y}_{\text{Krist.}} \bar{X}_{\text{Krist.}} \quad 3-41$$



**Abbildung 3-15: Schematischer Verlauf des chemischen Potentials**

Mit dem Strich über den Größen soll zum einen angedeutet werden, dass die Kräfte nun die über die Fläche bzw. das Volumen gemittelten Kräfte sind und zum anderen, dass durch die Integration die Stoffstromdichten (Einheit z.B.  $\text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ ) in Stoffströme (Einheit z.B.  $\text{kg/s}$ ) übergegangen sind.

Die Kraft, die zum Auflösen des Salzes führt (bzw. zum Kristallisieren), ist aus Sicht der irreversiblen Thermodynamik die Differenz des chemischen Potentials des Salzes ( $\Delta\mu_{\text{Lösen}}$  bzw.  $\Delta\mu_{\text{Krist}}$ ) /HAA 69/ an der Phasengrenze.

$$\bar{X}_{\text{Lösen}} = -\frac{\Delta\mu_{\text{Lösen}}}{T} \quad ; \quad \bar{X}_{\text{Krist.}} = -\frac{\Delta\mu_{\text{Krist.}}}{T} \quad 3-42$$

Die treibende Kraft bei der Diffusion ist eigentlich der Gradient des chemischen Potentials (siehe Gleichung 3-25), durch die Integration über das Volumen und die Mittelung geht der Gradient aber in eine Differenz über.

$$\bar{X}_{\text{Diffusion}} = -\frac{\Delta\mu_{\text{Diffusion}}}{T(1-w_s)} \quad 3-43$$

Im stationären Zustand sind aber aufgrund der Massenerhaltung alle Stoffströme gleich groß.

$$\bar{Y} = \bar{Y}_{\text{Lösen}} = \bar{Y}_{\text{Diffusion}} = \bar{Y}_{\text{Krist.}} \quad 3-44$$

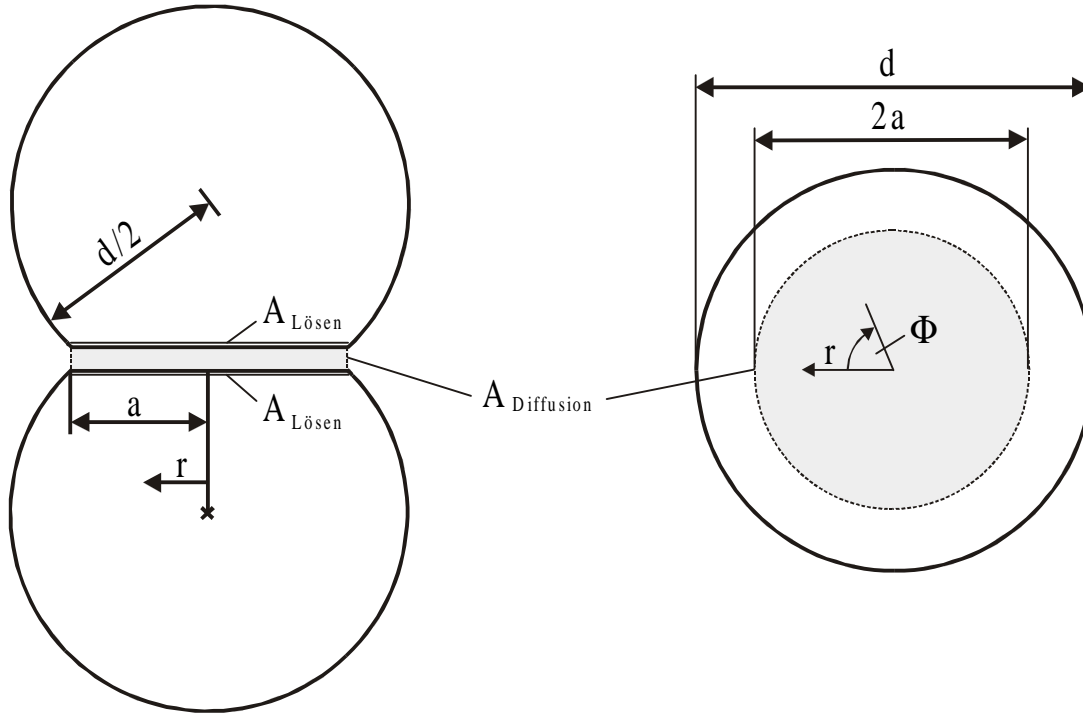
Somit hängt die Entropieproduktionsrate der einzelnen Teilprozesse nur von der Größe der zugehörigen treibenden Kraft ab. Je größer die treibende Kraft ist, die nötig ist, um den Prozess aufrechtzuerhalten, um so mehr Entropie wird produziert (siehe Abbildung 3-15).

$$-T\bar{\sigma} = \bar{Y}\Delta\mu_{\text{Lösen}} + \bar{Y}\frac{\Delta\mu_{\text{Diffusion}}}{1-w_s} + \bar{Y}\Delta\mu_{\text{Krist.}} \quad 3-45$$

Die Flüsse selbst lassen sich wiederum mit den treibenden Kräften und den phänomenologischen Koeffizienten ( $L$ ) ausdrücken, so kann man für die Stoffmenge, die pro Zeiteinheit in Lösung geht, schreiben:

$$\bar{Y}_{Lösen} = -L_{Lösen} \frac{\Delta\mu_{Lösen}}{T} 2A_{Lösen} \quad 3-46$$

Die Fläche in Gleichung 3-46 und alle weiteren geometrischen Größen beziehen sich dabei auf das in Kapitel 3.3 eingeführte Modell (siehe Abbildung 3-16).



**Abbildung 3-16: Darstellung der geometrischen Verhältnisse im Kontaktbereich**

Der Diffusionsstrom hängt vom Gradienten des chemischen Potentials ab, der hier mit Hilfe des mittleren Diffusionswegs ( $\bar{r}$ ) linearisiert wurde. Der mittlere Diffusionsweg ist der mittlere Abstand zwischen den Punkten im Inneren der Kontaktfläche und dem Rand der Kontaktfläche. Dabei wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass das Salz direkt am Rand der Kontaktzone auskristallisiert.

$$\bar{Y}_{Diffusion} = -L_{Diffusion} \frac{\Delta\mu_{Diffusion}}{\bar{r}T} \frac{1}{1-w_s} A_{Diffusion} \quad 3-47$$

Der mittlere Diffusionsweg lässt sich bestimmen, indem man über alle Abstände ( $a-r$ ) integriert und das Integral durch die Kontaktfläche ( $A_{Kontakt}$ ) dividiert /POL 96/ (hier  $A_{Lösen} = A_{Kontakt}$  S. u.).

$$\bar{r} = \frac{1}{A_{Kontakt}} \int (a-r) dA_{Kontakt} = \frac{1}{\pi a^2} \int_0^{2\pi} \int_0^a (a-r) r dr d\Phi = \frac{1}{3} a \quad 3-48$$

Setzt man nun die Stoffströme für Lösen und Diffusion gleich, dann ist man in der Lage, das Verhältnis der treibenden Kräfte mit Hilfe der phänomenologischen Koeffizienten und der Flächenverhältnisse auszudrücken.

$$\frac{\Delta\mu_{\text{Diffusion}}}{\Delta\mu_{\text{Lösen}}(1-w_s)} = \frac{2}{3} a \frac{A_{\text{Lösen}}}{A_{\text{Diffusion}}} \frac{L_{\text{Lösen}}}{L_{\text{Diffusion}}} \quad 3-49$$

Die Fläche, an der Löseprozesse stattfinden, ist jedoch gleich der Kontaktfläche, also  $A_{\text{Lösen}} = \pi a^2$ . Die Diffusion findet in radialer Richtung statt, so dass die zugehörige Querschnittsfläche gleich der Spalthöhe (h) ist, multipliziert mit dem mittleren Umfang der Kontaktfläche

$A_{\text{Diffusion}} = 2\pi \bar{r} h = \frac{2}{3} \pi a h$ . Setzt man diese beiden Flächen in Gleichung 3-49 ein, dann erhält man das gesuchte Verhältnis der treibenden Kräfte.

$$\frac{\Delta\mu_{\text{Diffusion}}}{\Delta\mu_{\text{Lösen}}(1-w_s)} = \frac{a^2}{h} \frac{L_{\text{Lösen}}}{L_{\text{Diffusion}}} \quad 3-50$$

Ist dieser Ausdruck nun wesentlich größer als Eins, dann wird die Entropie im Wesentlichen durch die Diffusion erzeugt und die Entropieproduktion durch Auflösen des Salzes kann vernachlässigt werden. Zu einem anlogischen Schluss kommt man für die Kristallisation, wenn man in Gleichung 3-50 den entsprechenden Koeffizienten einsetzt.

Der Prozess mit dem größeren phänomenologischen Koeffizienten wird häufig als der schnellere Prozess bezeichnet, da bei gleich großer treibender Kraft eine wesentlich größere Stoffmenge pro Zeiteinheit umgesetzt wird. Sind die Prozesse aber wie hier in Reihe geschaltet, dann müssen im stationären Zustand alle Prozesse dieselbe Stoffmenge pro Zeiteinheit umsetzen. Dementsprechend stellen sich die Potentialdifferenzen der Teilprozesse ein.

Leider ist es unüblich, Transportprozesse mit Hilfe von chemischen Potentialdifferenzen und phänomenologischen Koeffizienten zu beschreiben. In der Literatur findet man aber vergleichbare Ansätze, um diese Prozesse zu beschreiben, so wird die Diffusion meist mit dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben und das Auflösen des Salzes durch kinetische Ansätze. Im Weiteren wird es also darum gehen, die in der Literatur vorhandenen Beschreibungen der Prozesse in eine Form zu bringen, die vergleichbar ist mit Gleichung 3-50.

Die Lösungskinetik an der Phasengrenze wurde von B. Simon /SIM 81/ experimentell untersucht und er war in der Lage, die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten ( $k_0$ ) zu bestimmen. In seinen Experimenten hat er die Höhenänderung ( $dl/dt$ ) einer polykristallinen Salzscheibe gemessen, über der sich eine etwas untersättigte Salzlösung befand, die gerührt wurde. Den Vorgang an der Phasengrenze beschrieb er mit dem kinetischen Ansatz:

$$\frac{dl}{dt} = k_0 (w_{\text{Sättigung}} - w_{\text{Lösung}}^*) = -k_0 \Delta w_{\text{Lösen}} \quad 3-51$$

Die Größe  $\Delta w_{\text{Lösen}}$  gibt die Differenz zwischen dem Salzmassenbruch bei Sättigung ( $w_{\text{Sättigung}}$ ) und dem tatsächlich an der Phasengrenze herrschenden Massenbruch ( $w_{\text{Lösung}}^*$ ) an. Durch Multiplikation der Gleichung 3-51 mit der Salzdichte erhält man die Stoffstromdichte.

$$J_s = -\rho_{\text{Salz, fest}} k_0 \Delta w_{\text{Lösen}} \quad 3-52$$

In der Terminologie der irreversiblen Thermodynamik lässt sich diese Stoffstromdichte auch als



$$Y_{Lösen} = -L_{Lösen} \frac{\Delta\mu_{Lösen}}{T} \quad 3-53$$

schreiben, und durch Gleichsetzen von Gleichung 3-53 und Gleichung 3-52 erhält man  $L_{Lösen}$

$$L_{Lösen} = \rho_{Salz, fest} k_0 T \frac{\Delta w_{Lösen}}{\Delta\mu_{Lösen}} \quad 3-54$$

Nach der Linearisierung des Zusammenhangs zwischen chemischem Potential und Massenbruch erhält man die endgültige Darstellung von  $L_{Lösen}$ .

$$L_{Lösen} = \rho_{Salz, fest} k_0 T \frac{\partial w_s}{\partial \mu_s}; \quad \text{mit } \Delta\mu_s = \frac{\partial \mu_s}{\partial w_s} \Delta w_s \quad 3-55$$

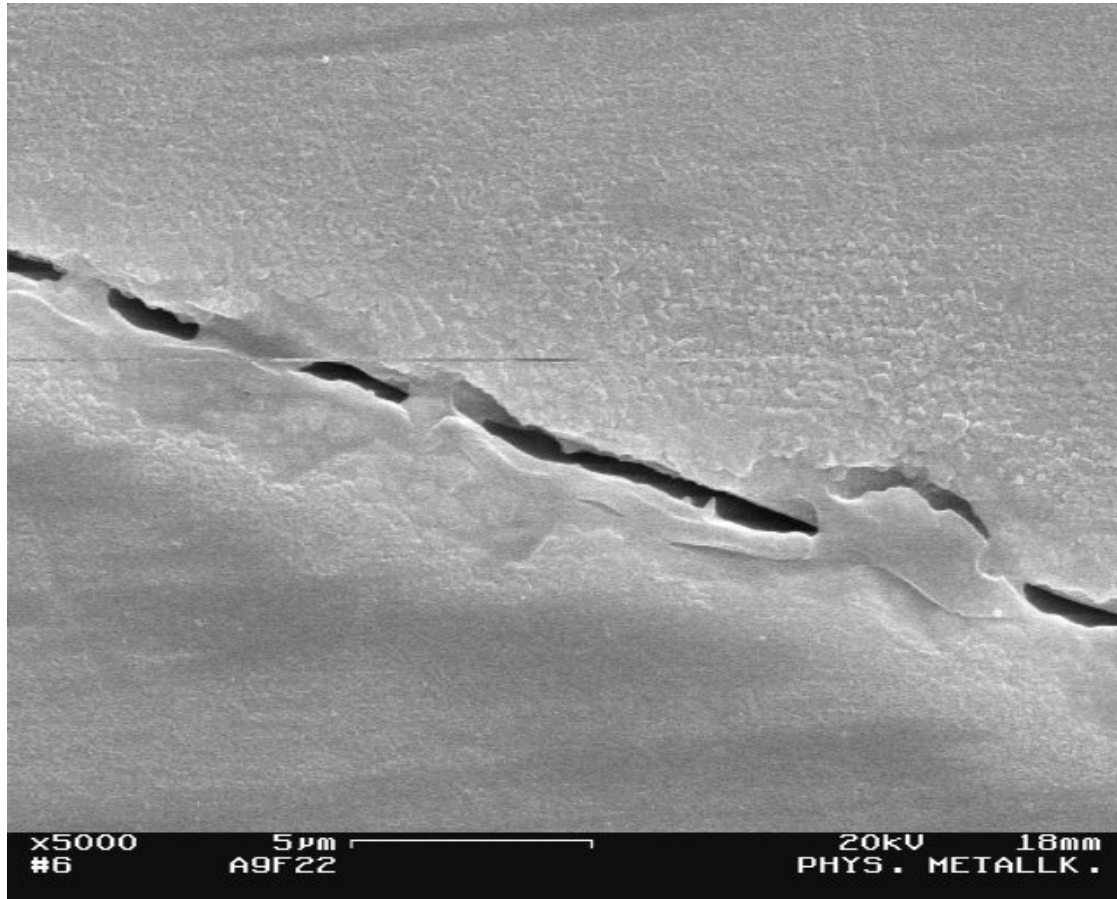
Der phänomenologische Koeffizient der Diffusion ist jedoch bereits bekannt (siehe Gleichung 3-31 und Bemerkung zu Gleichung 3-6).

$$L_{Diffusion} = (1 - w_s) D \rho_l T \left( \frac{\partial \mu_s}{\partial w_s} \right)^{-1} \quad 3-56$$

Setzt man die Beschreibung der Koeffizienten in Gleichung 3-50 ein, dann erhält man das Verhältnis der treibenden Kräfte, ausgedrückt durch konventionelle Größen.

$$\frac{\Delta\mu_{Diffusion}}{\Delta\mu_{Lösen} (1 - w_s)} = \frac{a^2}{h} \frac{\rho_{Salz, fest}}{\rho_l (1 - w_s)} \frac{k_0}{D} \quad 3-57$$

$\rho_{Salz, fest}$ ,  $\rho_l$ ,  $w_s$ ,  $k_0$  und  $D$  kann man experimentell gut bestimmen und man findet auch entsprechende Angaben in der Literatur (siehe Tabelle 3-1). Die Spalthöhe und die Spaltweite zu bestimmen ist jedoch weitaus schwieriger, da es in den Proben ganz unterschiedliche Spalten mit unterschiedlichen Längen und Höhen gibt, so dass man sich hier mit Abschätzungen behelfen muss. Die Spaltlänge liegt in der Größenordnung des mittleren Korndurchmessers, den man aus der Siebanalyse (siehe Kapitel 4.1) zu zwei Millimeter abschätzen kann. Über die Spalthöhe findet man in der Literatur Angaben (bzw. Schätzungen) die zwischen 100 nm und 1  $\mu$ m liegen (/SPI 90/, /RUT 83/). Bei den eigenen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) lag die typische Spalthöhe jedoch eher bei 500 nm (siehe Abbildung 3-17). Sie wurde dabei an einer Probe ermittelt, die nicht mit Lauge durchströmt wurde, diese Spalthöhe stellt also einen Anfangswert dar. Die Ergebnisse der REM- Bilder sind aber kritisch zu bewerten, da zum einen das Salz während der Aufnahmen nicht mechanisch belastet wurde und zum anderen die Gefahr besteht, dass durch die Präparation (z.B. Schleifen) der Proben die kleinen Spalten verdeckt werden. Eine Spalthöhe von 500 nm kann somit als Obergrenze angesehen werden.



**Abbildung 3-17: Darstellung eines Spaltes in der Probe A9f22**

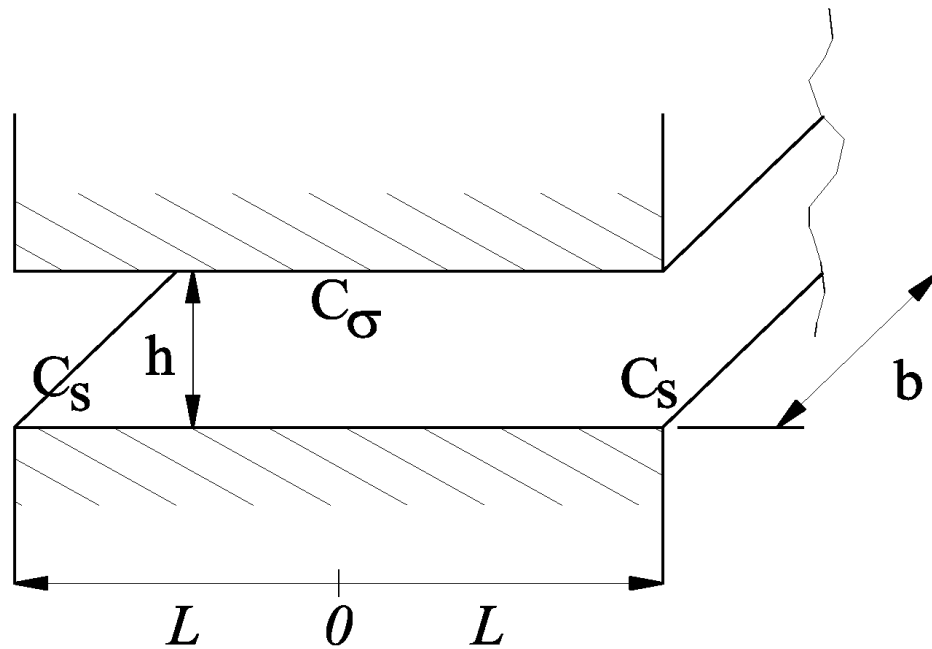
Setzt man die in Tabelle 3-1 angegebenen Werte in Gleichung 3-57 ein, dann erhält man als Verhältnis der treibenden Kräfte den Wert 32000. Damit ist die Diffusion eindeutig als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert und die Entropieproduktion durch Auflösen und Kristallisieren kann vernachlässigt werden. Nur bei sehr kleinen Kontaktflächen kann der Vorgang an der Phasengrenze zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden. Da sich die Salzkörner jedoch bei der Herstellung der Proben bereits verformen, haben die Kontaktstellen bereits zu Beginn der Umlöseprozesse eine ausreichend große Ausdehnung, dass von Anfang an die Entropieproduktion durch die Diffusion bestimmt wird.

**Tabelle 3-1: Verwendete Größen zur Abschätzung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.**

Größe	Wert	Einheit	Literaturstelle
D(25°C)	$1,5 \cdot 10^{-9}$	m <sup>2</sup> /s	/STO 59/
D(25°C)	$1,58 \cdot 10^{-9}$	m <sup>2</sup> /s	/RAR 79/
k <sub>0</sub> (20°C)	$1 \cdot 10^{-5}$	m/s	/SIM 81/
ρ <sub>Salz,fest</sub> (25°C)	2161	kg/m <sup>3</sup>	/GME 56/
ρ <sub>I</sub> (20°C)	1200	kg/m <sup>3</sup>	/GME 56/
w <sub>s</sub> (20°C)	26,38	%	/GME 56/
a	1	mm	Abschätzung aus Siebanalyse
h	500	nm	Abschätzung aus Abbildung 3-17

### 3.5 Vergleich zwischen Diffusion und erzwungener Konvektion im Kontaktbereich

Die Kompaktion von Steinsalz wird ganz wesentlich durch den Stofftransport innerhalb der Kontaktzone beeinflusst (siehe Kapitel 3.3 und 3.4), dabei wurde bisher von rein diffusivem Stofftransport ausgegangen. Bei den durchgeführten Experimenten wurden aber die meisten Proben permanent in axialer Richtung mit Lauge durchströmt, somit kann ein Stofftransport durch erzwungene Konvektion nicht ausgeschlossen werden, wenn auch der Großteil der Lauge durch die Poren strömt und nur ein sehr geringer Teil durch die viel engeren Spalte. Wie groß der konvektive Anteil an dem Stofftransport im Spalt ist, hängt zusätzlich noch von der Ausrichtung des Spaltes in der Probe ab. Geht man davon aus, dass sich nur in axialer Richtung ein Druckgradient einstellt, dann bedeutet dies, dass Spalte, die senkrecht zum Druckgradienten ausgerichtet sind, nicht durchströmt werden. In allen anderen Poren stellt sich aber ein Druckgradient ein und es kommt zu einer erzwungenen Konvektion in den Poren. Ob die Konvektion einen nennenswerten Beitrag zum Stofftransport in den Spalten liefert, soll hier durch eine einfache Abschätzung überprüft werden. Dazu werden an einem ebenen Spalt die beiden Extreme, reine Diffusion und reine Konvektion, miteinander verglichen. Die Vorgänge in dem Spalt sollen dabei als eindimensional betrachtet werden, das bedeutet, die Breite ( $b$ ) des Spaltes solle wesentlich größer sein als die Länge ( $2L$ ) und die Höhe ( $h$ ) des Spaltes ( $\lim b \rightarrow \infty$ ).



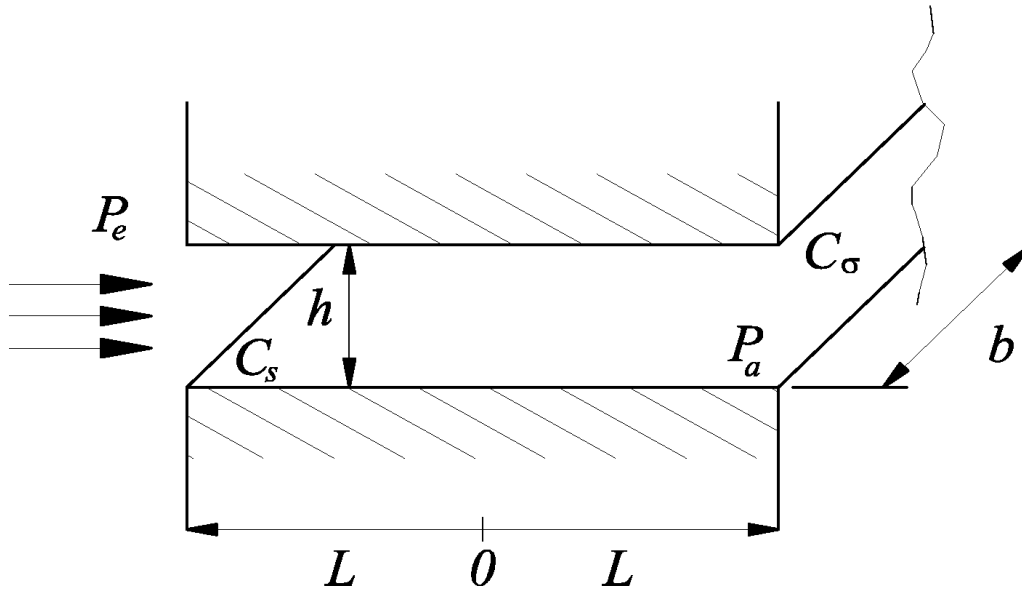
**Abbildung 3-18: Stofftransport durch reine Diffusion**

Bei reiner Diffusion lässt sich die Menge an Salz, die pro Zeiteinheit aus dem Spalt transportiert wird ( $N_{\text{Diff,Salz}}$ ), mit dem 1. Fickschen Gesetz berechnen, das hier in linearisierter Form verwendet wird. Das bedeutet, der Konzentrationsgradient wird durch einen Differenzenquotienten ersetzt. Dabei wurde angenommen, dass in der Mitte des Spaltes die Konzentration  $C_\sigma$  herrsche und am Rand die Konzentration  $C_s$ . Mit dem Index  $\sigma$  wird angedeutet, dass die Konzentration aufgrund der Spannungen erhöht ist. Beachtet man nun noch, dass der mittlere Dif-

fusionsweg  $\frac{1}{2} L$  ist, da das Salz in beide Richtungen aus dem Spalt diffundiert, dann ergibt sich der diffusive Salzmengestrom zu

$$N_{Diff, Salz} = -2D \frac{C_s - C_\sigma}{\frac{1}{2}L} \quad 3-58$$

Bei der reinen, erzwungenen Konvektion soll davon ausgegangen werden, dass sich die Konzentration der Lauge beim Durchströmen des Spaltes von  $C_s$  auf  $C_\sigma$  erhöht und gleichzeitig deren Druck von  $P_e$  auf  $P_a$  abfällt.



**Abbildung 3-19: Stofftransport durch erzwungene Konvektion**

Im Spalt stellt sich eine laminare Poiseuille-Strömung ein /SPU 89/, deren Volumenstrom ( $\dot{V}_{Lauge}$ ) sich wie folgt berechnen lässt.

$$\dot{V}_{Lauge} = -\frac{h^2}{12\eta} \frac{P_a - P_e}{2L} \quad 3-59$$

Dabei wurde der Druckgradient durch einen Differenzenquotienten ersetzt. Die Netto-Menge an Salz, die durch die Strömung aus dem Spalt transportiert wird ( $N_{Konv, Salz}$ ), erhält man nun, indem man den Laugenvolumenstrom mit der Salzkonzentrationsänderung multipliziert.

$$N_{Konv, Salz} = -(C_\sigma - C_s) \frac{h^2}{12\eta} \frac{P_a - P_e}{2L} \quad 3-60$$

Anhand des Verhältnisses von diffusivem Salzstrom zum konvektiven Salzstrom (Gleichung 3-61) kann man nun abschätzen, durch welchen Transportmechanismus die Kompaktion bestimmt wird.

$$\frac{N_{Diff,Salz}}{N_{Konv,Salz}} = 96 \frac{D\eta}{h^2} \frac{1}{P_e - P_a} \quad 3-61$$

Das Verhältnis der Stoffströme hängt also nur von dem Diffusionskoeffizienten (D), der Viskosität ( $\eta$ ), dem Druckabfall über dem Spalt ( $P_a - P_e$ ) und der Spalthöhe (h) ab. Leider sind die Spalthöhe und der Druckabfall über dem Spalt nicht direkt messbar. Die Spalthöhe konnte durch eigene Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop nach oben zu 500 nm abgeschätzt werden (siehe Abbildung 3-17), in der Literatur finden sich Werte, die zwischen 100 und 1nm liegen. Den maximalen Druckabfall über dem Spalt kann man aus dem Druckabfall über die gesamte Probe abschätzen, wenn man davon ausgeht, dass sich in der Probe ein linearer Druckgradient einstellt. Tatsächlich ist der Druckgradient in der Probe jedoch wesentlich geringer, da durch Verzweigungen der Strömungsweg der Lauge wesentlich länger ist, als die Länge der Probe. Während der Experimente wurde häufig ein Differenzdruck von 0,1 bar über der Probe (Länge 100mm) angelegt, so dass sich bei einer Spaltlänge von 1mm ein maximaler Druckabfall von 100 Pa einstellt, vorausgesetzt, der Spalt ist axial zur Probe ausgerichtet. Die Laugenviskosität (1,3 mPas) wurde mit einem Kapillarviskosimeter bestimmt und stimmt sehr gut mit Literaturwerten überein /HÄF 85/. Geht man nun von einer Spalthöhe von 500 nm aus, dann ergibt das Verhältnis von  $N_{Diff,Salz}$  zu  $N_{Konv,Salz}$  ein Wert von 8 (Diffusionskoeffizient siehe Tabelle 3-1). Das heißt, selbst bei den relativ großen Spalten wie sie am Anfang der Messungen in den Proben zu finden sind, ist der Diffusionsstrom 8 –mal größer als der Konvektionsstrom. Setzt man die Literaturwerte für die Spalthöhe in Gleichung 3-61 ein, dann übersteigt der Diffusionsstrom gleich um mehrere Größenordnungen den konvektiven Netto-Stoffstrom.

Dies stimmt sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, bei denen kein Einfluss des Differenzdruckes auf die Kompaktion festgestellt werden konnte (6.3). Somit bestätigt sich die Annahme, dass der Stofftransport durch erzwungene Konvektion innerhalb der Kontaktzone vernachlässigt werden kann.

## 4 Probenmaterial

Die untersuchten Steinsalzproben stellen eine Nachbildung des wiederverfüllten Bereiches eines Endlagers dar und unterscheiden sich in mehrfacher Weise, zum einen in der Art und Weise, in der sie gepresst wurden und zum anderen in der chemischen Zusammensetzung des Salzgruses, aus dem die Proben hergestellt wurden. Die Variationen in der chemischen Zusammensetzung und der Herstellung sind nötig, da auch in ausgeführten Endlagern mit unterschiedlichen Steinsalzarten zu rechnen ist und ebenso die Randbedingungen, unter denen der Salzgrus kompaktiert, variieren können.

Im folgenden Kapitel wird der verwendete Salzgrus beschrieben. Dabei wird sowohl auf seine chemische und mineralogische Zusammensetzung eingegangen als auch auf seine Herkunft, Entstehung und Korngrößenverteilung.

Anschließend wird das Pressen des Salzgruses zu festen Proben beschrieben. Diesem Vorgang kommt eine besondere Bedeutung zu, da man nur endlagerungsrelevante Daten erhalten kann, wenn die verwendeten Proben eine Struktur besitzen, die der Struktur des Salzes im wiederverfüllten Bereich eines Endlagers sehr ähnlich ist.

Auf die untersuchten Bohrkerne wird in einem separaten Kapitel eingegangen.

### 4.1 Verwendeter Salzgrus zur Herstellung der Proben

Steinsalz (Halit,  $\text{NaCl}$ ) kommt in der Natur nur sehr selten in reiner Form vor. Meist wird es von den Nebenmineralien wie Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Polyhalit ( $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) usw. begleitet. Obwohl diese Nebenmineralien in der Summe meist weniger als 6 % betragen, können sie sowohl das Kompaktions- als auch das Durchlässigkeitsverhalten nennenswert beeinflussen. Besonders das Anhydrit neigt dazu, durchlässige Strukturen zu bilden, die zudem noch elastische Eigenschaften besitzen und somit die Kompaktion des Steinsalzes behindern. Dementsprechend wurden zwei Salze gewählt, die sich im Wesentlichen durch ihren Anhydritanteil unterscheiden. Das erste Salz (A9er-Salz) stammt aus dem ehemaligen Salzbergwerk Asse aus einer Teufe (Tiefe gemessen von Erdoberfläche) von 975 m und hat einen Anhydritanteil von ca. 3 Gewichtsprozent. Das zweite Salz (KG-Salz) stammt aus dem Leine-Steinsalzlager des Grubenfeldes Bernburg und wurde wegen seines geringen Anhydritanteils von nur 1,19 % gewählt. Die genauen chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen wurden von der Kali-Umwelttechnik Sondershausen GmbH ermittelt (siehe Tabelle 4-1). Des Weiteren unterschieden sich die Salze durch ihre Dichte, die bei dem A9er Salz  $2186 \text{ kg/m}^3$  betrug und bei dem KG Salz  $2169 \text{ kg/m}^3$ .

---

**Tabelle 4-1: Chemische Zusammensetzung der Salze in Gew.-%**

	KG	A9
CaSO <sub>4</sub>	1,22	2,96
MgSO <sub>4</sub>	0,03	< 0,01
MgCl <sub>2</sub>	0,02	0,02
NaCl	98,3	95,81
KCl	0,16	0,05
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	< 0,1	< 0,1
HCl-Unlösliches	<0,01	< 0,01
H <sub>2</sub> O-Unlösliches	0,03	0,93
Wasser	0,12	0,06

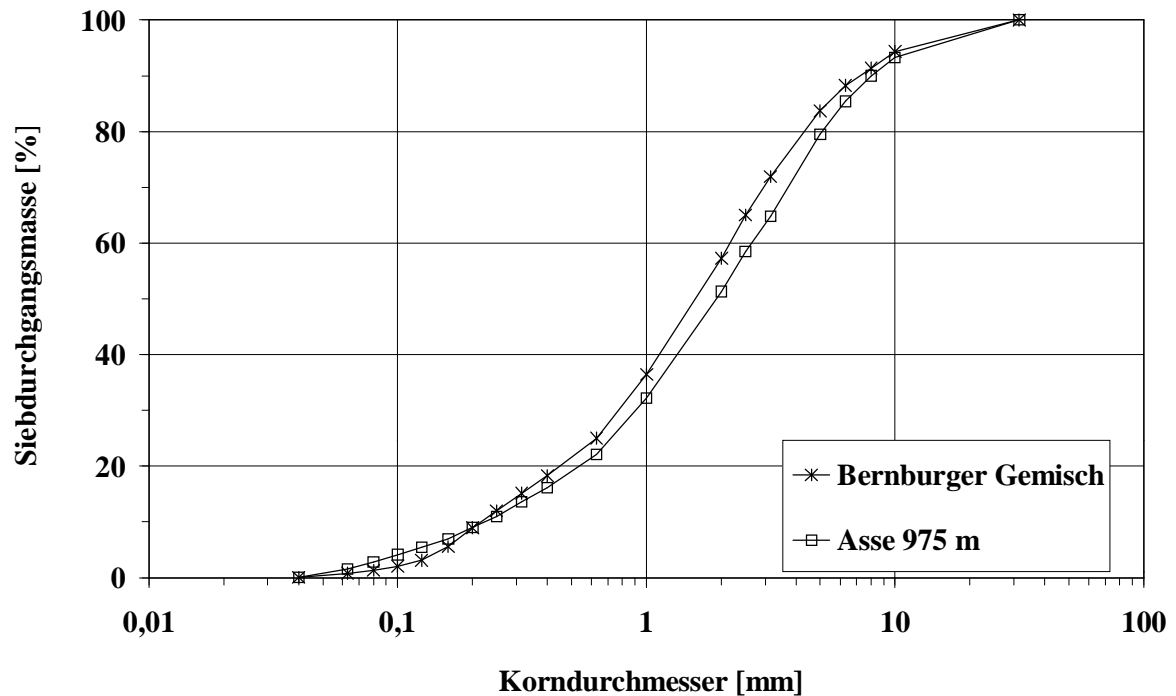
**Tabelle 4-2: Mineralogische Zusammensetzung der Salze in Gew.-%**

		KG	A9
Halit	NaCl	98,30	95,81
Sylvin	KCl	0,16	0,05
Carnallit	CaCO <sub>3</sub>	0	0
Kieserit	MgSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	0	0
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	1,19	2,93
Polyhalit	K <sub>2</sub> MgCa <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	0,10	0,07
Calcit	CaCO <sub>3</sub>	Spur	0
MgCl <sub>2</sub>		0,02	0,02
Rest		0,03	0,93
Wasser		0,11	0,06

Beide Salze lagen als sogenannter Salzgrus vor. Das ist eine splitartige Schüttung aus Salzkörnern, wie sie beim Streckenvortrieb mit einer Teilschnittmaschine (ein Art fahrbare Fräse) anfällt. Dabei erstreckt sich die Korngrößenverteilung des Asse-Salzes von ca. 40 µm bis hin zu 30 mm, wobei zur Herstellung der Proben der Fraktionsanteil über 30 mm zertrümmert wurde. Das Bernburger Salz wurde aus verschiedenen Kornfraktionen gemischt, so dass seine Korngrößenverteilung dem des Asse-Salzes entspricht. Die Korngrößenverteilung wurde



mittels einer Siebanalyse ermittelt<sup>1</sup> und als Durchgangssummenkurve in Abbildung 4-1 dargestellt. Diese gibt den Massenanteil der Salzkörner an, die kleiner sind als eine bestimmte Korngröße.



**Abbildung 4-1: Korngrößenverteilung der verwendeten Salze**

Für die Untersuchungen zur Kompaktion des Salzes wurde Gewerbesalz (Gs-Salz) verwendet, dessen Körner einen Durchmesser zwischen 7 und 18 mm hatten. Es besteht zu 99% aus NaCl und die Restbestandteile sind Polyhalit und Anhydrit. Untersuchungen zur Permeabilität wurden mit Gewerbesalz nicht durchgeführt.

---

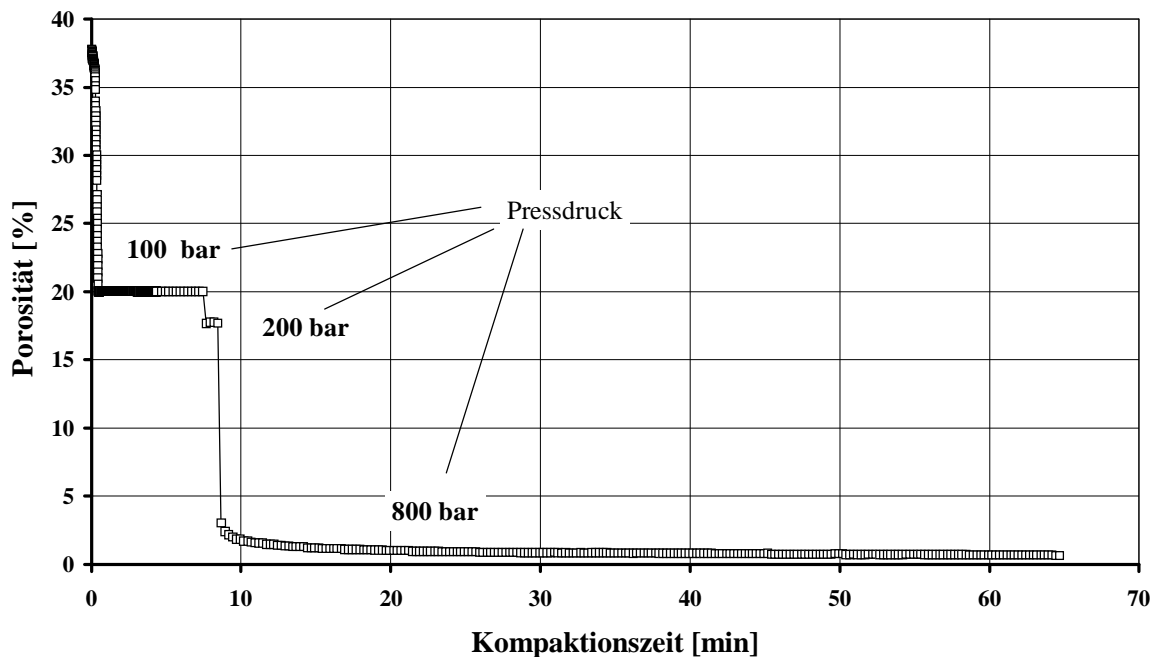
<sup>1</sup> Die Siebanalyse wurde von der Battelle Ingenieurtechnik GmbH durchgeführt

---

## 4.2 Herstellung der Proben

In den verfüllten Bereichen eines Endlagers wird die Kompaktion des Salzgruses durch die Hohlraumkonvergenz des anstehenden Wirtsgesteins verursacht. Das bedeutet, dass das Wirtsgestein, das ebenfalls aus Steinsalz besteht, unter dem Eigengewicht des Berges anfängt plastisch zu fließen, wodurch alle Hohlräume im Inneren verschlossen werden. Das Wirtsgestein drückt somit auf den Salzgrus, der so lange verdichtet wird, bis er seinerseits anfängt plastisch zu fließen. Diese natürliche Kompaktion des Salzes geht sehr langsam vonstatten und kann zwischen mehreren Jahrzehnten und einigen Jahrhunderten andauern. Die einzelnen Salzkörner haben also genügend Zeit, um der aufgetragenen Belastung durch plastisches Fließen auszuweichen.

Um Experimente an kompaktiertem Salzgrus durchführen zu können, steht man nun vor dem Problem, die natürliche Kompaktion im Zeitraffertempo nachzubilden. Hierzu wurde eine koaxial arbeitende Hochleistungspressen verwendet, in der der Salzgrus zu zylinderförmigen Proben gepresst wurde, deren Länge und Durchmesser jeweils 100 mm betrug<sup>1</sup>. Die Homogenität der Proben bezüglich Dichte und Permeabilität wurde bereits von Fröhlich /FRÖ 95/ nachgewiesen. Nach dem Pressen wurden die Proben noch auf einen Durchmesser von 96 mm abgedreht. Um in angemessener Zeit Proben zu erhalten, deren Porosität zwischen 1 und 10 % liegt, musste jedoch mit Drücken von bis zu 800 bar gearbeitet werden (siehe Abbildung 4-2), teilweise sogar bis zu 1500 bar.



**Abbildung 4-2: Porosität in Abhängigkeit von Kompaktionsdruck und Kompaktionszeit**

Während dieser sehr schnellen Kompaktion stellt sich jedoch ein ganz anderer Kompaktionsmechanismus ein als bei der langsamen natürlichen Kompaktion. Je höher der Druck ist und

<sup>1</sup> Das Pressen der Proben wurde von der Battelle Ingenieurtechnik GmbH durchgeführt

je schneller kompaktiert wird, desto häufiger kommt es zu Brüchen in den Salzkörnern, wodurch sich eine andere Porenstruktur bildet als bei der Kompaktion durch plastisches Fließen. Um zu untersuchen, inwieweit der Kompaktionsmechanismus einen Einfluss auf die Permeabilität der Proben hat, mussten auch brucharm kompaktierte Proben hergestellt werden. Diese Proben hatten dann eine Probenstruktur, wie man sie im wiederverfüllten Bereich eines Endlagers erwartet.

Die brucharme Kompaktion wurde erreicht, indem die Proben nicht bei Raumtemperatur, sondern bei Temperaturen von bis zu 200°C gepresst wurden. Die hohe Temperatur begünstigt das plastische Fließen des Salzes und es genügten Pressdrücke von 800 bar, um Proben mit der gewünschten Porosität zu erhalten. Um die Bildung von temperaturbedingten Rissen während der Abkühlung zu vermeiden, blieben die Proben für 24 Stunden in der Presse und kühlten somit langsam und gleichmäßig ab.

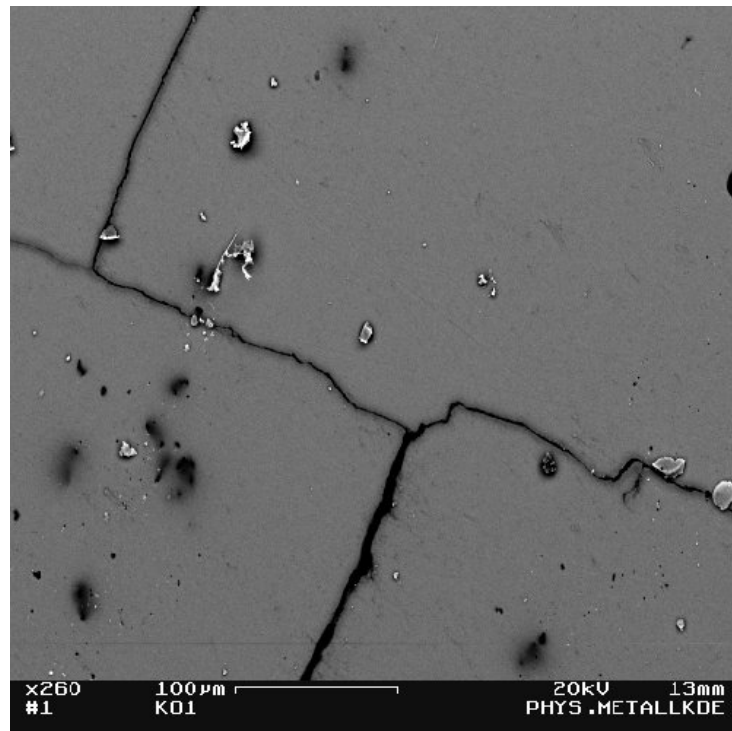
Dass das Pressen bei erhöhter Temperatur den gewünschten Effekt hat, kann anhand von Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen gezeigt werden. Hierzu wurden Proben aus Gewerbesalz gepresst, dessen Korndurchmesser zwischen 7 und 18 mm liegt. Hätte man A9er oder KG-Salz verwendet, wäre die Interpretation der Schliffbilder kaum möglich gewesen, da diese Salze einen hohen Feinkornanteil besitzen. Die feinen Körner wären auf den Schliffbildern kaum zu unterscheiden von Körnern, die während der Kompaktion durch Abscheren von den großen Körnern entstanden sind.

In Abbildung 4-3 ist die REM-Aufnahme eines noch unverformten Kornes zu sehen. Man erkennt deutlich, dass bereits die Körner des lockeren Salzgruses Risse besitzen. Die rechtwinklige Abzweigung der Risse lässt die Würfelform der Kristalle erahnen, es scheint sich dabei um interkristalline Risse zu handeln. Die Abbildung 4-4 zeigt ein Schliffbild der Probe GSh5, die bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 480 bar hergestellt wurde. Die Struktur der Risse ist vergleichbar mit den Rissen in unbelasteten Körnern. Die Risse sind gerade und glatt. Der Verlauf der Risse lässt auf plastische Verformungen schließen.

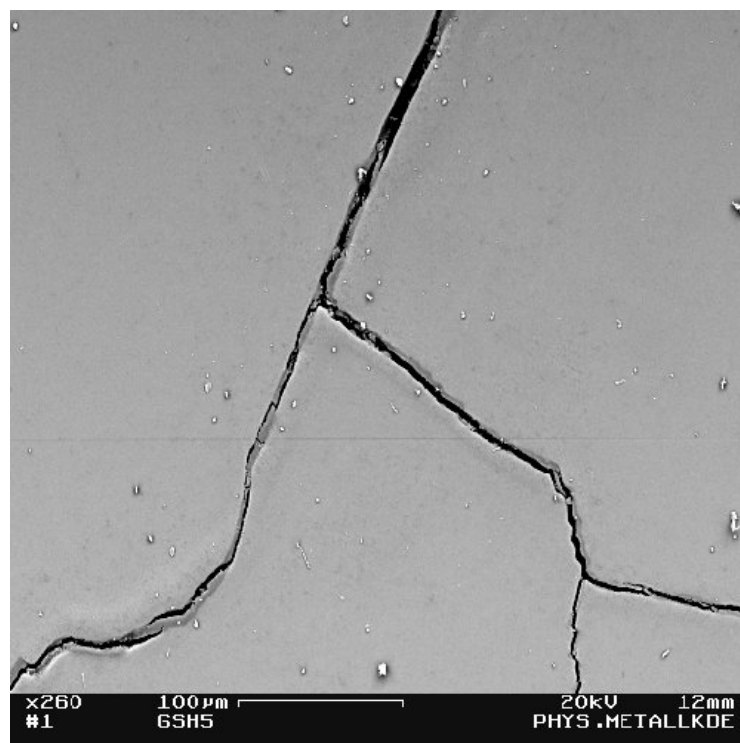
Ganz anders sieht es jedoch bei der Probe GSf 5 aus (Abbildung 4-5), die bei Raumtemperatur auf die gleiche Porosität wie Probe Gsh5 gepresst wurde (Pressdruck 800 bar). Die Korn Grenzen sind sehr zerklüftet und der Spalt zwischen den Körnern ist mit kleineren Kristallen gefüllt. Diese sind Bruchstücke der großen Kristalle, die während der Kompaktion abgesichert wurden.

Gleichzeitig haben sich aber auch die großen Kristalle plastisch verformt, wie man an ihrer Kontur erkennen kann. Ohne plastische Verformung hätten die Kristalle noch Würfelform und der Abstand zwischen den Kristallen wäre größer. Die Erhöhung der Temperatur führt somit zur gewünschten brucharmen Kompaktion.

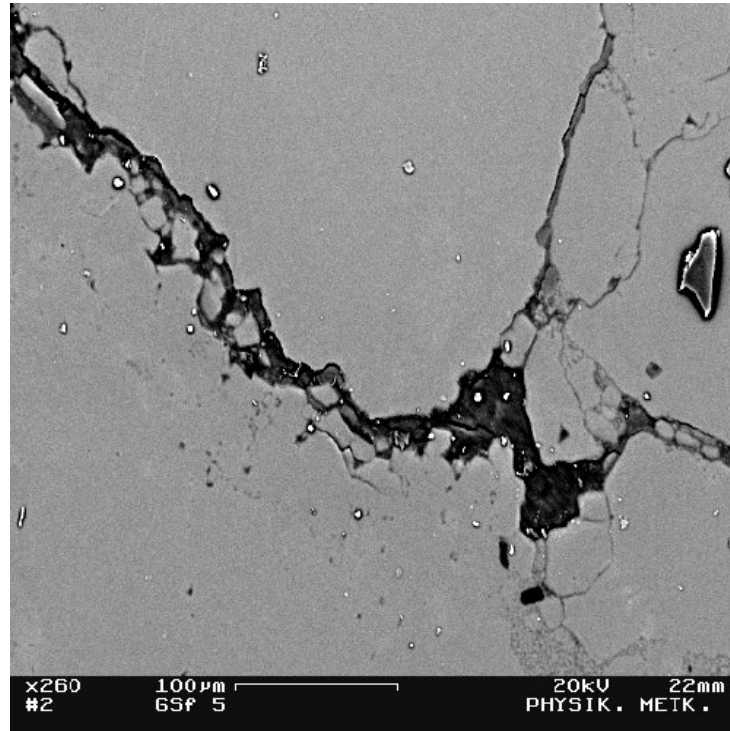
---



**Abbildung 4-3: REM-Aufnahme eines Salzkorns vor der Kompaktion**



**Abbildung 4-4: REM-Aufnahme einer Probe, die bei 150°C kompaktiert wurde**



**Abbildung 4-5: REM-Aufnahme einer Probe, die bei Raumtemperatur kompaktiert wurde**

Neben der Temperatur hat auch die Feuchte des Salzes einen wesentlichen Einfluss auf die Kompaktion. Um die natürliche Feuchte des Salzgruses beizubehalten, wurden der Salzgrus und die Proben in verschweißten, diffusionsdichten Aluminiumbeuteln gelagert.

Die Bezeichnung der Proben setzt sich aus vier Teilen zusammen. Die ersten beiden Ziffern geben die Art des Salzes an. Dabei steht A9 für Salz aus der Asse, KG für Salz aus dem Grubenfeld Bernburg, GS für Gewerbesalz und BK für die Bohrkerne. Mit den sich anschließenden Buchstaben wird die Art der Pressung angegeben; h steht für heiß gepresste Proben und f für Proben, die bei Raumtemperatur gepresst wurden. Der dritte Teil des Probennamens besteht aus einer Nummer, anhand derer die genauen Pressbedingungen wie Dauer des Pressens und Pressdruck zugeordnet werden können (siehe Anhang). Identische Proben (d. h. gleiches Salz, gleiche Pressparameter) werden durch Anhängen eines weiteren Buchstabens unterschieden. Diese Buchstaben dienen gleichzeitig als Nummerierung, entsprechend dem Alphabet. Die Probe KGh9b ist also eine Probe aus Bernburger Salz, die heiß gepresst wurde, unter den Randbedingungen 9 und sie ist die zweite Probe dieser Art.

### 4.3 Verwendete Bohrkerne

Um einen Vergleich des Permeabilitätsverhaltens von gewachsenem Steinsalz (Wirtsgestein) und kompaktiertem Salzgrus zu ermöglichen, wurden auch Untersuchungen an erbohrten Steinsalzkernen durchgeführt. Die Bohrkerne stammten aus dem Bergwerk Asse, aus 750 m Teufe und sind dem Straßfurt- Steinsalz „Na2  $\beta$ “ zuzuordnen.

Sie wurden trocken erbohrt und in diffusionsdichte Aluminiumfolie eingeschweißt und gelagert. Wie man an den vielen kleinen Rissen erkennen konnte, die vom Rand radial nach innen liefen, war der Randbereich der Bohrkerne beim Bohren stark aufgelockert worden. Dieser Bereich hatte eine Stärke von ca. 10 mm und wurde durch das Abdrehen der Proben auf einen Durchmesser von 96 mm zum Teil entfernt. Das Abdrehen erwies sich als sehr aufwendig, da die Bohrkerne, im Unterschied zum kompaktierten Versatzmaterial, infolge der Beschädigungen beim Erbohren im Randbereich sehr brüchig waren. An den zahlreichen grau-schwarzen Bändern, die sich durch die Proben zogen, war zu erkennen, dass sie einen erheblichen Anhydritanteil enthielten. Aus der hohen Dichte des unverritzten Salzes (2300 - 2320 kg/m<sup>3</sup>) konnte der Anhydritanteil auf über 20 % abgeschätzt werden. Dies ist ein unerwartet hoher Anhydritanteil. Nach Jocker /JOC 81/ hat das Salz der Steinsalzart Na2  $\beta$  eine typische Zusammensetzung wie sie in Tabelle 4-3 angegeben ist.

**Tabelle 4-3: Typischer Mineralgehalt der Steinsalzart Na2  $\beta$**

Mineral	Mineralgehalt in Gew.-%
Halit	92,60
Anhydrit	3,96
Polyhalit	3,42
Kieserit	0,09
Wasser	0,26

Wegen der starken Inhomogenitäten der Bohrkerne wurden weiterführende chemische und kristallographische Untersuchungen nicht durchgeführt.

## 5 Beschreibung der Versuchseinrichtungen und der Messfluide

Um zu belastbaren Aussagen über das Permeabilitäts- und Kompaktionsverhalten des Steinsalzes zu gelangen, ist es nötig, die Bedingungen, die im Inneren eines Endlagers herrschen, im Labor nachzustellen. Dies betrifft insbesondere die mechanische Belastung des Salzes und die chemische Zusammensetzung der Messfluide. Um den Einfluss der Zusammensetzung der Messfluide auf das Verhalten der Salzproben untersuchen zu können ist es nötig, die Proben mit unterschiedlichen Fluiden zu durchströmen. Dazu wurden Stickstoff, Isooctan und Salzlösungen verwendet. Für jedes dieser Fluide wurde ein separater Versuchsstand entwickelt, an dem die Permeabilität und zum Teil auch die Porosität der Proben gemessen wurde. Die Proben befanden sich während der Messungen in einem Autoklaven, in dem der Gebirgsdruck simuliert wurde. In den folgenden Kapiteln werden nun die Messfluide und anschließend der Autoklav und die Versuchsstände beschrieben.

### 5.1 Verwendete Messfluide

Durchströmt man eine Steinsalzprobe mit Salzlauge, dann nimmt die Permeabilität der Probe in sehr kurzer Zeit ab, wohingegen die Permeabilität der Probe nahezu konstant bleibt, wenn man sie mit trockenem Stickstoff durchströmt. Dies scheint auf den ersten Blick der Aussage der darcyschen Gleichung zu widersprechen, dass die Permeabilität eines porösen Materials unabhängig von dem Fluid ist, mit dem es durchströmt wird. Bei der Darcy-Gleichung wird aber davon ausgegangen, dass die Porenstruktur des Materials unverändert bleibt. Diese Voraussetzung ist jedoch nicht gegeben, wenn die Proben mit Lauge durchströmt werden. Durch die Lauge werden Umlöseprozesse innerhalb der Proben ausgelöst, die zur Abnahme der Permeabilität führen. Um den Einfluss dieser Umlöseprozesse auf die Permeabilität der Proben zu quantifizieren, wurden drei Messfluide verwendet, Stickstoff, Isooctan und Salzlösungen.

Stickstoff wurde als Fluid gewählt, da er in keiner Weise die Porenstruktur der Proben beeinflusst. Die mit Stickstoff ermittelten Daten dienen somit als Referenzwerte gegenüber den mit Lauge ermittelten Werten. Die Verwendung von Gasen hat auch den Vorteil, dass es in der Literatur bereits einige vergleichbare Untersuchungen gibt (/MÜL 99/, /HOH 96/) und man somit in der Lage ist, das Permeabilitäts-Porositätsverhalten der verwendeten Proben in Relation zu diesen Untersuchungen zu setzen.

Um sicherzustellen, dass wirklich die chemischen Eigenschaften der Salzlösungen für die beschleunigte Kompaktion der Proben verantwortlich sind, wurden auch Untersuchungen mit einer Inertflüssigkeit durchgeführt. Denkbar wäre es zum Beispiel, dass die Flüssigkeiten wie Schmiermittel wirken, wodurch die Reibung zwischen den Salzkörnern derart verringert wird, dass die Körner besser aneinander gleiten und somit die Proben leichter bzw. schneller kompaktieren. Als Inertflüssigkeit wurde Isooctan (2,2,4 Trimethylpentan) gewählt, da es weder mit Salz reagiert, noch Salz löst, aber vergleichbare mechanische Eigenschaften wie Salzlösungen hat (Dichte<sup>1</sup> 690 kg/m<sup>3</sup>, Viskosität<sup>1</sup> 0,51 mPa s). Es wurde Isooctan der Firma MERCK in der Qualitätsstufe „zur Analyse“ verwendet, dessen Wassergehalt unter 0,01Gew.-% liegt<sup>1</sup>.

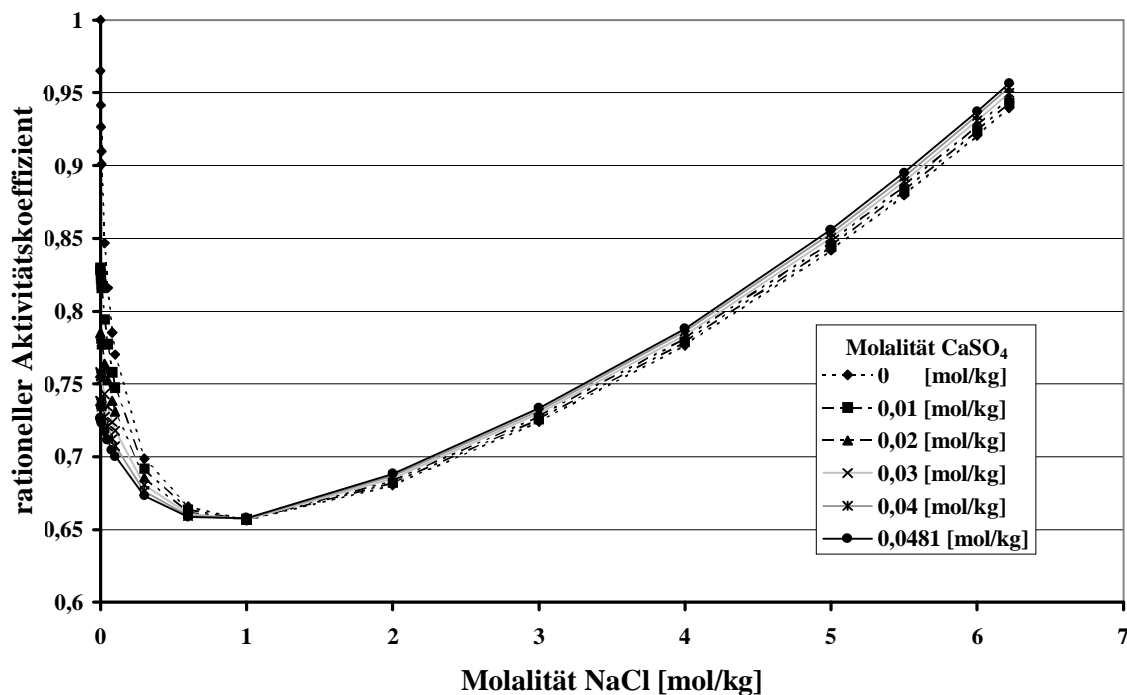
---

<sup>1</sup> Angaben des Herstellers, Firma MERCK KGaA, Darmstadt

---

Des Weiteren dienten die Messungen mit Isooctan dazu, den Versuchsstand zur Messung mit Flüssigkeiten zu überprüfen. Dazu wurden an derselben Probe Messungen mit Stickstoff und mit Isooctan durchgeführt.

Zur Simulation der Vorgänge im Salinar wurden Salzlaugen als Messfluid verwendet. Damit diese eine möglichst realitätsnahe Zusammensetzung hatten, wurden sie nicht mit Laborchemikalien angesetzt, sondern mit dem Salz, aus dem auch die zu vermessenden Proben bestanden. Dazu wurden 500g Salz mit einem Liter destilliertem Wasser gemischt. Die Mischung wurde 3 bis 4 Wochen vor den eigentlichen Experimenten angesetzt und in dieser Zeit mehrmals gerührt und auf 50 °C erhitzt. Somit wurde sichergestellt, dass sich das Lösungsgleichgewicht einstellt. Entsprechend der Zusammensetzung des Steinsalzes entstand eine Lösung, die an Halit (NaCl) und Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) gesättigt war und nur in geringen Konzentrationen andere Salze enthielt. In sehr guter Näherung kann man die Lösung als reine NaCl-Lösung betrachten, da das Anhydrit nur eine sehr geringe Löslichkeit besitzt [ZER 85], (maximale Molalität von  $\text{CaSO}_4$  in gesättigter NaCl-Lösung 0,0481 mol/kg). Diese Näherung gilt sowohl für die mechanischen Eigenschaften (s. u.) als auch für die chemischen. Der Aktivitätskoeffizient des Natriumchlorides ist insbesondere in der Nähe der Sättigung (maximale Molalität von NaCl in gesättigter  $\text{CaSO}_4$ -Lösung 6,22 mol/kg) fast unabhängig von der  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration. In Abbildung 5-1 wurde der rationelle Aktivitätskoeffizient des NaCl über der Konzentration aufgetragen und dies für unterschiedliche  $\text{CaSO}_4$ -Konzentrationen. Die dargestellten Werte wurden nach der Methode von Meissner berechnet, die das Verhalten des Systems NaCl- $\text{CaSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  sehr gut wiedergibt [ZER 85/



**Abbildung 5-1: Rationeller Aktivitätskoeffizient von NaCl bei 25°C**

Bevor nun die Lösung in den Blasenspeicher gefüllt wurde (siehe Kapitel 5.4), wurde sie nochmals 24 Stunden bei 50 °C gerührt und dann gefiltert, um nicht gelöstes Salz und wasserunlösliche Bestandteile abzutrennen. Dabei wurde immer darauf geachtet, dass die Tempe-



ratur der Lösung nicht unter 40 °C sank, da bei dieser Temperatur die Experimente durchgeführt werden sollten. Da die Löslichkeit der Salze mit der Temperatur steigt, war somit sichergestellt, dass sich beim Abkühlen der Lösung auf 40 °C eine gesättigte Salzlösung einstellte. Zusätzlich wurde die Lösung mit kleinen Salzkristallen versetzt, um zum einen nochmals die Sättigung sicherzustellen und zum anderen dienten sie als Kristallisationskeim, um eine Übersättigung ausschließen zu können. Aufgrund ihrer hohen Dichte sanken die Kristalle zum Boden des Blasenspeichers, so dass die Messungen mit einer partikelfreien Lösung durchgeführt wurden.

Die Dichte der Lösungen wurden mit einem Messgerät der Firma Paar (Typ DMA 5000) bestimmt. Beide Werte stimmen mit den Werten aus der Literatur gut überein /LOR 89/ (1,194 kg/m<sup>3</sup> bei 40 °C).

**Tabelle 5-1: Dichte der verwendeten Salzlauge bei 40°C**

Salzlauge	Dichte in kg/m <sup>3</sup>
KG-Lauge	1195
A9-Lauge	1195

Zur Auswertung der Permeabilitätsmessung muss zusätzlich noch die dynamische Viskosität der Lauge bekannt sein. Diese wurde mittels eines Kapillarviskosimeters bestimmt und stimmen ebenfalls sehr gut mit den Literaturwerten überein /HÄF 85/, /KES 81/ (1,283\*10<sup>-3</sup> Pas bei 40°C).

**Tabelle 5-2: Viskosität der verwendeten Lauge bei 40 °C**

Salzlauge	Viskosität in Pa s
KG-Lauge	1,288*10 <sup>-3</sup>
A9-Lauge	1,288*10 <sup>-3</sup>

## 5.2 Autoklav

Der Autoklav (siehe Abbildung 5-2) ist das Herzstück des Versuchsstandes. Er nimmt die Probe auf und ermöglicht es, die Probe in axialer Richtung zu durchströmen und gleichzeitig einen isotropen Gebirgsdruck von bis zu 250 bar zu simulieren. Hierzu wird die Probe in den Autoklaven eingebaut, der mit Siliconöl gefüllt ist. Der Öldruck, der zur Simulation des Gebirgsdruckes dient, wird von einer externen Hydraulikpumpe erzeugt. Gegen das Öl wird die Probe durch zwei Gummimanschetten abgedichtet. Die äußere Manschette wird zwischen den konischen Verteilerstempeln und den entsprechenden Gegenringen derart eingespannt, dass eine dichte Verbindung entsteht. Die nötige Spannkraft wird über entsprechende Spannschrauben aufgebracht. Die innere Gummimanschette gleicht Unebenheiten und scharfe Kanten, wie sie an der Salzprobe und zwischen Probe und Sinterfilter vorkommen, aus. Sie schützt somit die äußere Manschette vor Beschädigungen, die durch den Überlagerungsdruck an den scharfen Kanten verursacht werden könnten. Damit sich kein Volumenstrom zwischen der Salzprobe und den Manschetten einstellt (Randgängigkeit), wurde ein weicher Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (45 Shore) gewählt. Dadurch genügt schon eine Druckdifferenz von 10 bar zwischen dem Überlagerungsdruck ( $P_U$ ) (simulierter Gebirgsdruck) und dem Fluid-eintrittsdruck ( $P_e$ ) um die Randgängigkeit der Messfluide zu vermeiden.

Über Rohrleitungen, die in Einschraubverschraubungen enden, werden den Proben die Fluide zugeführt. Die Einschraubverschraubung befindet sich in dem Verteilerstempel, dessen Unterseite mit Nuten versehen ist, die den Fluidstrom gleichmäßig auf den Sinterfilter verteilen. Der Sinterfilter dient dazu, den Fluidstrom gleichmäßig auf die Eintrittsseite der Probe zu verteilen. Am anderen Ende der Probe wird das Fluid wieder über einen Sinterfilter und einen Verteilerstempel abgeführt. Die Druckverluste an den Sinterfiltern, Verteilerstempeln und Rohrleitungen sind im Vergleich zum Druckverlust über die Probe vernachlässigbar klein.

Da bei einem Großteil der Messungen korrosive Salzlauge als Messfluid verwendet wurden, mussten alle mit Lauge benetzten Teile aus korrosionsbeständigem Material gefertigt werden. Als Werkstoffe wurden Monel und Titan verwendet. Aus Monel bestehen die Rohrleitungen, die Verschraubungen und die Sinterfilter. Die Verteilerstempel bestehen aus Titan.

Die Salzprobe samt Sinterfilter, Verteilerstempel und Gummimanschetten hängt an dem Deckel des Autoklaven. Dieser ist über Dehnschrauben mit dem Gehäuse des Autoklaven verbunden und über einen O-Ring gedichtet.

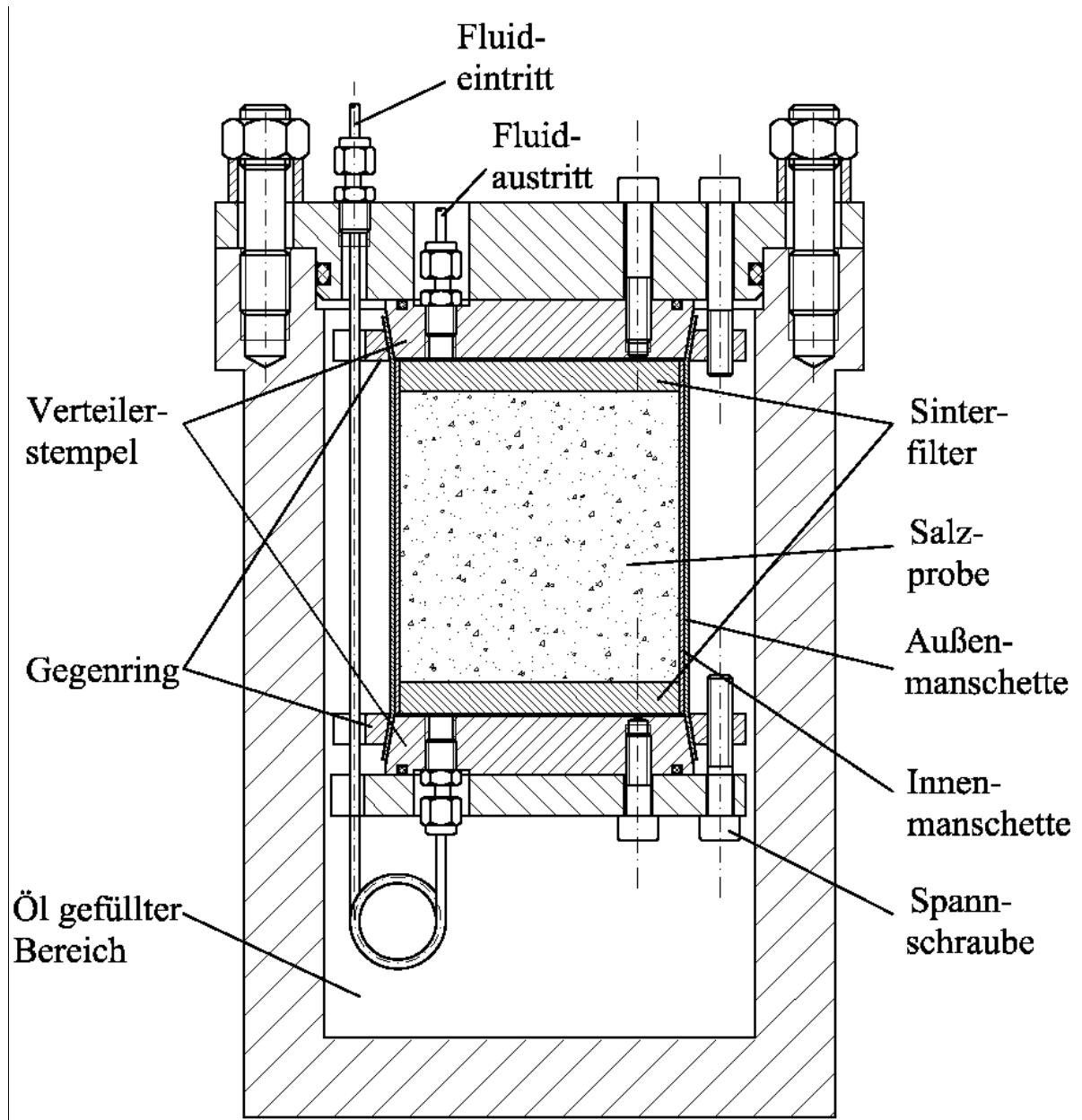
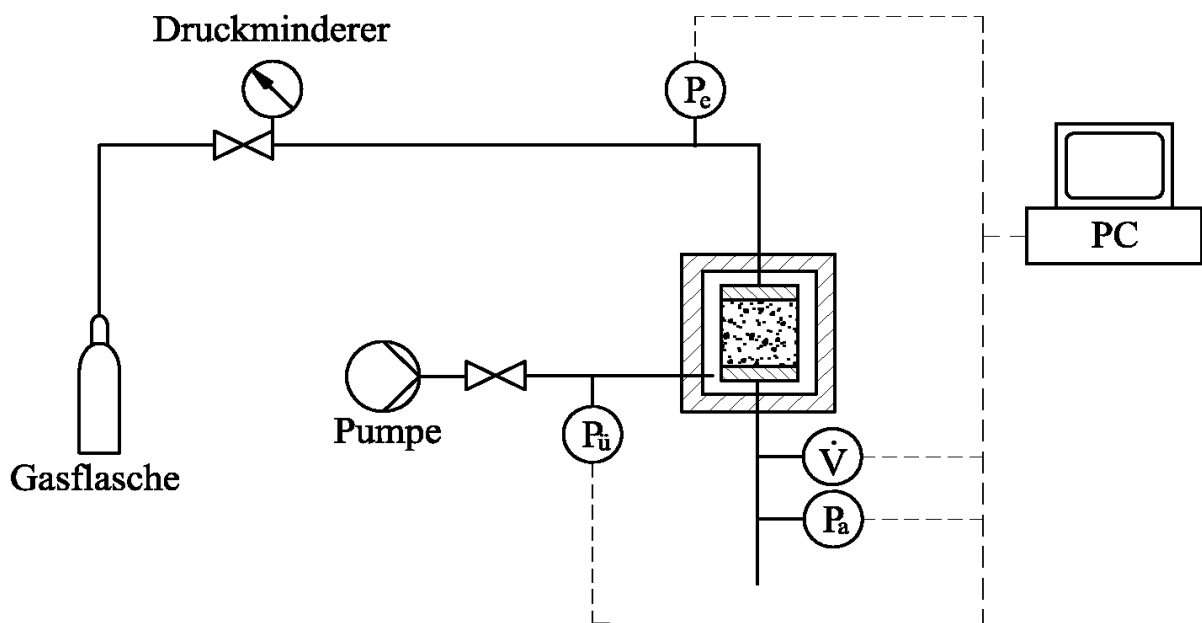


Abbildung 5-2: Darstellung des Autoklaven mit eingebauter Steinsalzprobe

### 5.3 Versuchsstand zur Permeabilitätsmessung mit Stickstoff als Messfluid

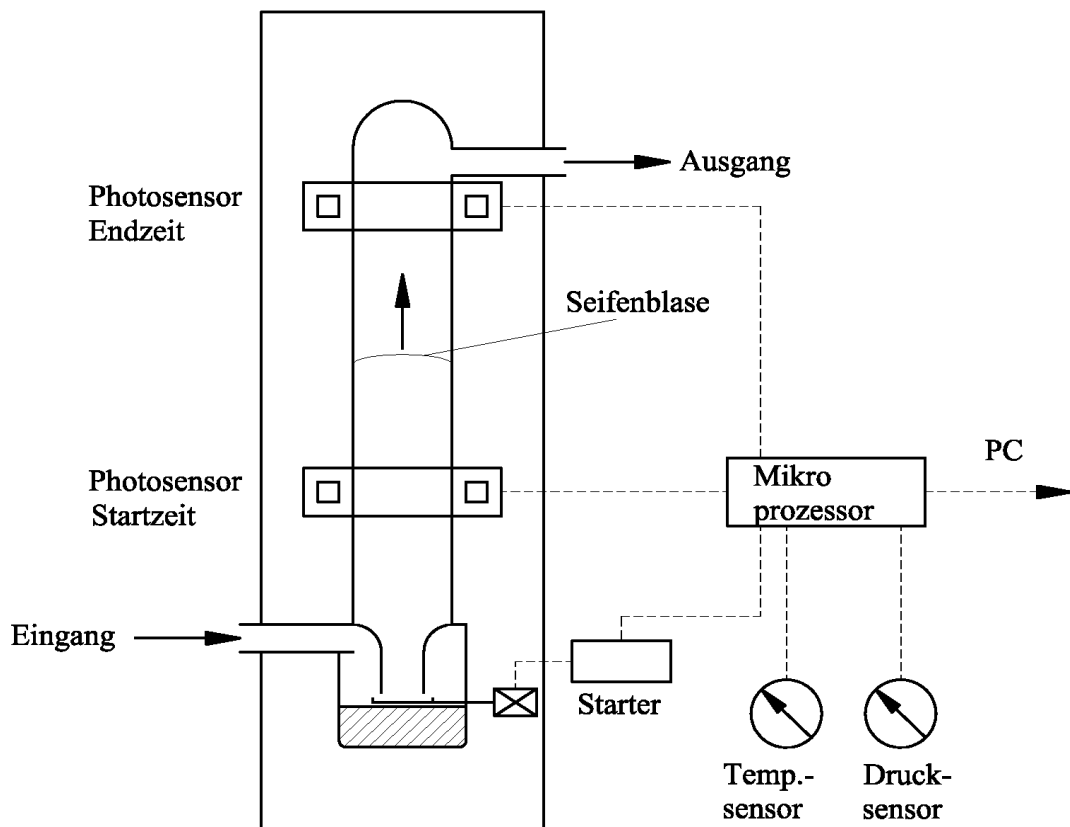
Bevor die Proben mit Flüssigkeiten untersucht werden, werden sie bei einem Überlagerungsdruck von 200 bar mit Stickstoff als Messfluid vermessen. Die Untersuchungen mit Stickstoff dienen als Vergleichswert für die Messungen mit Flüssigkeiten (siehe Kapitel 6.1) und gleichzeitig wird die Leckagefreiheit der Autoklaven überprüft.

Bei den Messungen wird der Stickstoff einer Gasflasche entnommen und über einen Druckminderer und Rohrleitungen zur Probe geführt. Der Druckminderer dient dazu, den Eintrittsdruck ( $P_e$ ) einzustellen, der mit einem Präzisionsdruckmessumformer gemessen wird. Der Messfehler dieser Geräte liegt bei 0,1% bezogen auf den maximalen Messwert. Um den Fehler möglichst gering zu halten, werden entsprechend dem Eintrittsdruck unterschiedliche Druckmessumformer eingesetzt, deren obere Messgrenze bei 1,6 bar, 6 bar, 10 bar oder 40 bar liegt. Der Druck an der Gasaustrittsseite ( $P_a$ ) entspricht immer dem Umgebungsdruck, der mit einem weiteren Druckmessumformer aufgenommen wird.



**Abbildung 5-3: Versuchsstand zur Permeabilitätsmessung mit Stickstoff als Messfluid**

Der Volumenstrom, der sich aufgrund des Druckunterschiedes einstellt, wird an der Austrittsseite gemessen, wobei hier je nach der Größe des Volumenstroms unterschiedliche Messgeräte zum Einsatz kommen. Volumenströme über 100 ml/min werden mit einem Massendurchflussmesser erfasst, der nach dem kalorimetrischen Prinzip arbeitet. Kleinere Volumenströme von minimal 0,2 ml/min werden mit einem elektronischen Seifenblasenströmungsmesser bestimmt. Diese Geräte bestehen im Wesentlichen aus einer Glaskapillare mit bekanntem Innendurchmesser, durch die das Gas geleitet wird und einem sogenannten Starter, der eine Seifenblasenhaut erzeugt. Zur Messung wird in die Kapillare eine Seifenblasenhaut injiziert, die mit dem Gas nach oben steigt und über zwei Photozellen detektiert wird. Aus der Zeit, die die Blase benötigt, um die beiden Lichtschranken zu passieren und dem bekannten Volumen der Kapillare wird dann der Volumenstrom berechnet.



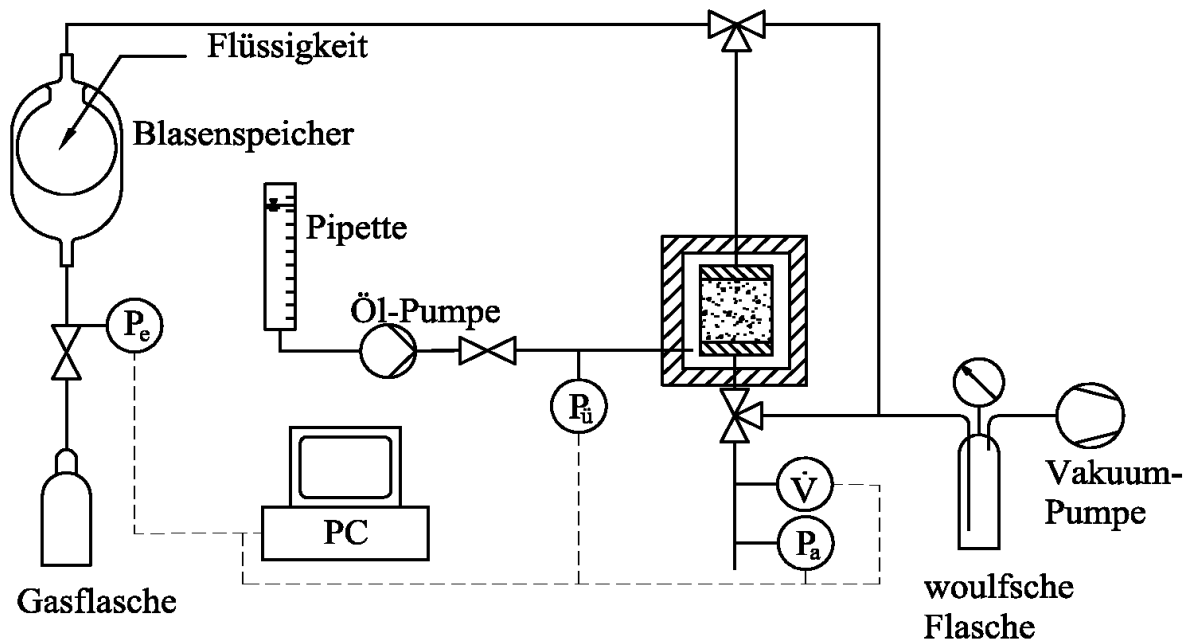
**Abbildung 5-4: Automatischer Seifenblasenströmungsmesser**

Zusätzlich enthält das Gerät noch einen Temperatur- und einen Drucksensor, so dass es möglich ist, die Werte automatisch auf einen Standardzustand umrechnen zu lassen. Als Standardtemperatur wurden 21°C gewählt und als Druck 1013 mbar. Für die kleinsten Volumenströme (0,005 ml/min) werden handbetriebene Seifenblasenströmungsmesser verwendet. Sie funktionieren nach dem gleichen Prinzip wie die elektronischen, nur wird als Kapillare eine graduierte Pipette verwendet und die Zeit wird von Hand mit einer Stoppuhr gemessen.

Der zur Simulation des Gebirgsdruckes benötigte Überlagerungsdruck ( $P_{\text{ü}}$ ) wird mit einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe erzeugt. Sie fördert Silikonöl in den Autoklaven, in dem sich die Probe befindet (siehe Kapitel 5.1). Der Öldruck wird mit einem Druckmessumformer bestimmt und über eine Signalleitung, wie alle anderen Messgrößen auch, in einen PC eingespeist, in dem die Daten gespeichert werden. Da der Versuchsstand zur Messung mit Gasen nicht temperiert ist, wurde zusätzlich noch die Umgebungstemperatur aufgezeichnet.

#### 5.4 Versuchsstand zur Messung mit Flüssigkeiten als Messfluid

Der Versuchsstand zur Messung mit Flüssigkeiten (Salzlauge, Isooctan) als Messfluid hat den gleichen prinzipiellen Aufbau wie der Versuchsstand zur Messung mit Gasen. Im Mittelpunkt des Versuchsstandes steht der Autoklav, der die Probe aufnimmt und in dem der Gebirgsdruck simuliert wird. Die Flüssigkeit wird aus einem Blasenspeicher entnommen, der sowohl als Vorratsbehälter dient als auch zu Erzeugung des Fluiddruckes verwendet wird. Der Blasenspeicher besteht aus einem Druckbehälter, in dem eine Blase aus Viton aufgehängt ist.

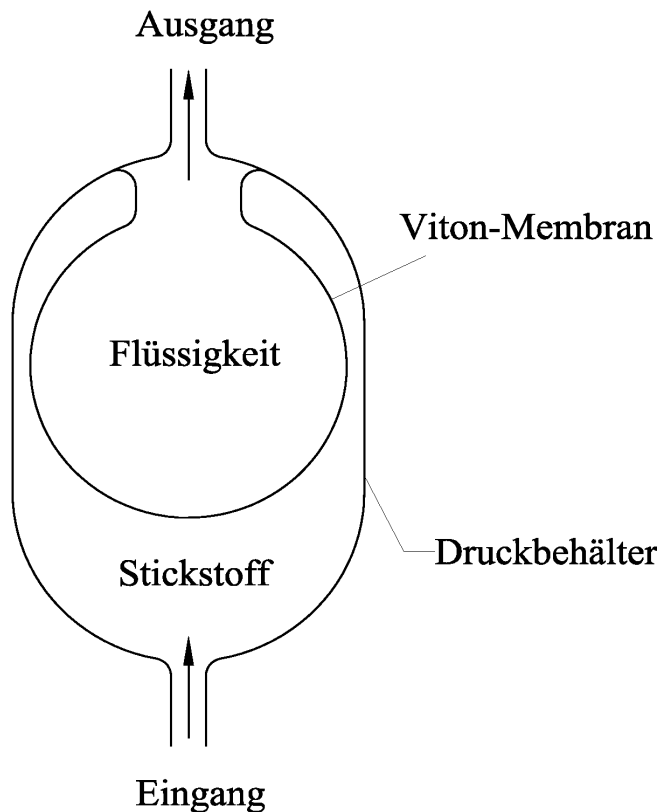


**Abbildung 5-5: Versuchsstand zur Permeabilitätsmessung mit Flüssigkeiten als Messfluid (Temperierung ist nicht dargestellt)**

Diese ist mit Flüssigkeit gefüllt und über korrosionsbeständige Rohrleitungen aus Monel mit dem Autoklaven verbunden. Der Fluiddruck wird erzeugt, indem der Raum zwischen dem Druckbehälter und der Blase mit Stickstoff des gewünschten Druckes gefüllt wird. Die Blase dient somit als Medientrenner. Der benötigte Stickstoff wird über einen Druckminderer einer Gasflasche entnommen und der Probeneintrittsdruck ( $P_e$ ) wird hinter dem Druckminderer gemessen. Das hat den Vorteil, dass der Drucksensor nicht mit den korrosiven Salzlösungen in Verbindung kommt. Der Druckunterschied zwischen dem Stickstoff und der Flüssigkeit in der Blase ist dabei vernachlässigbar gering. Dies kommt daher, dass die Blase nicht wie ein Luftballon gespannt ist, sondern schlaff in dem Druckbehälter hängt und ihre Größe dadurch verringert, dass sie sich zusammenfaltet. Gegenüber einer Pumpe hat der Blasenspeicher den Vorteil, dass auch kleinste Volumenströme absolut pulsationsfrei erzeugt werden können und weder Probleme mit Korrosion oder Verschleiß noch mit Leckagen auftreten.

Nachdem die Flüssigkeit aus dem Blasenspeicher und durch die Probe geströmt ist, wird der Volumenstrom auf der Probenaustrittsseite gemessen. Bei Volumenströmen über 0,5 ml/min geschieht dies mit Hilfe eines Messkolbens und einer Stoppuhr. Aus dem Volumen des Messkolbens und der Zeit, die verstreicht, bis der Kolben gefüllt ist, lässt sich dann der Volumenstrom berechnen. Bei kleineren Volumenströmen geschieht die Messung gravimetrisch. Dazu

wird die Flüssigkeit durch eine dünne Nadel in eine kleine Flasche geleitet. Die Flasche ist mit einem Schraubverschluss verschlossen, dessen Deckel ein Loch hat, das mit einer Gummimembran abgedichtet ist. Mit der Nadel wird die Gummimembran durchstochen und die Flüssigkeit in das Fläschchen geleitet. Die Membran umschließt die Nadel dicht, so dass keine



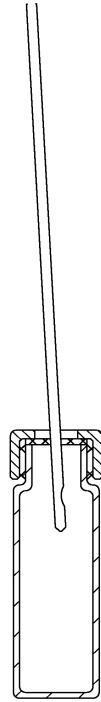
**Abbildung 5-6: Blasenspeicher**

Flüssigkeit durch Verdunsten verloren geht. Damit sich in der Flasche aber kein Überdruck aufbaut, steckt eine zweite Nadel in der Gummimembran, deren anderes Ende offen ist und somit für einen Druckausgleich mit der Umgebung sorgt. Die Verdunstung durch diese zweite Nadel, wurde durch Kalibrierversuche zu  $3 \cdot 10^{-6}$  ml/h (Lauge) bestimmt. Sie sind somit vernachlässigbar klein gegenüber den zu messenden Volumenströmen. Zur eigentlichen Messung wird das leere Fläschchen auf einer sehr genauen Waage gewogen (Reproduzierbarkeit  $4 \mu\text{g}$ ) und dann auf die Nadel gesteckt. Mit einer Stoppuhr wird gemessen, wie lange die Nadel in der Flasche steckt und anschließend die Flasche erneut gewogen. Damit an der Nadel keine Tropfen hängen bleiben, wurden Nadeln verwendet, deren Öffnung seitlich angeordnet ist. Dadurch werden die Tropfen beim Abziehen der Nadel von der Gummimembran abgestreift und verbleiben in der Flasche. Aus der Gewichtszunahme des Fläschchens, der Dauer der Messung und der Dichte des Fluids kann dann der Volumenstrom berechnet werden. Mit dieser Methode können selbst kleinste Volumenströme von 0,0001 ml/h bestimmt werden. Ein Messung dauert bei diesen Volumenströmen jedoch bis zu 24 Stunden. Damit die Nadeln nicht durch auskristallisiertes Salz verstopft werden, befinden sich die Nadeln mit den Fläschchen in einer kleinen beheizten Kammer. Durch die Erwärmung der Lauge steigt die Löslichkeit des Salzes und Verstopfungen werden vermieden. Der Blasenspeicher und die Autoklaven befinden sich gemeinsam in einer weiteren Kammer, die ebenfalls temperiert ist. Die Temperierung der Versuchsanlage ist nötig, damit es nicht zu Umlöseprozessen in den Proben kommt, die durch Temperaturschwankungen verursacht würden. Während der gesamten Messzeit, die bis zu 3000 Stunden betragen kann, lagen die Temperaturschwankungen unter  $\pm 0,1$  K. Als Untersuchungstemperatur wurden  $40^\circ\text{C}$  festgelegt, da dies in etwa der Temperatur entspricht, wie sie in Endlagern für nicht wäremeentwickelnde Abfälle in 1000 m Teufe zu erwarten sind.

Die temperierte Versuchskammer kann bis zu drei Autoklaven gleichzeitig aufnehmen, die aus einem gemeinsamen Blasenspeicher gespeist werden. An der Probenaustrittsseite

herrschte bei allen Messungen Umgebungsdruck, der über einen Drucksensor aufgezeichnet wurde.

Bevor der Versuchsstand und die Proben mit Fluid befüllt werden, wird die gesamte Anlage (siehe Abbildung 5-5) mit Hilfe einer Vakuumpumpe evakuiert. Damit wird vermieden, dass sich in den Proben eine Zweiphasenströmung einstellt und Gas in den Proben eingeschlossen



**Abbildung 5-7: Messflasche mit Nadel**

ren aktuelle Porosität ( $\epsilon$ ) berechnen (siehe Gleichung 2-4).

$$\epsilon = \frac{V_{0,\text{Probe}} \epsilon_0 - \Delta V_{\text{Öl}}}{V_{0,\text{Probe}} - \Delta V_{\text{Öl}}}$$

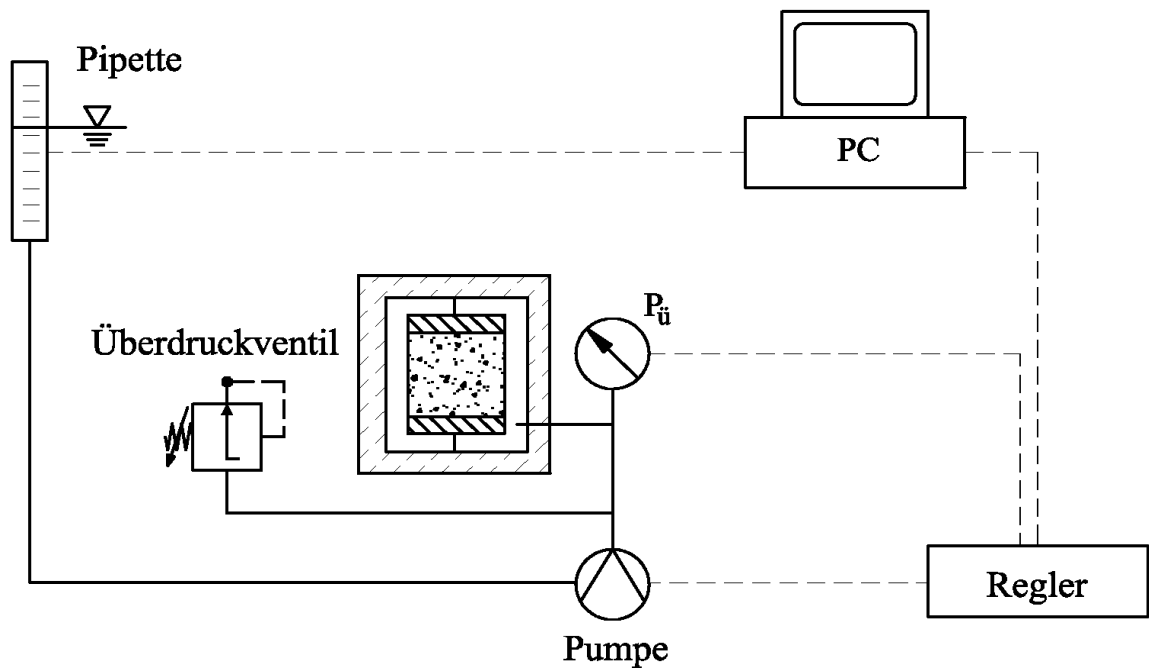
5-1

Realisiert wird die Messung der Volumenänderung über eine kleine Hochdruck- Kolbenpumpe, die den Druck im Autoklaven konstant hält, indem sie Öl aus einer Pipette in den Autoklaven fördert. An der Pipette kann man die geförderte Ölmenge mit einer Genauigkeit von 0,05 ml ablesen, das entspricht in etwa 0,01% des Probenvolumens. Angesteuert wird die Pumpe über einen Regler, der sie entsprechend ein- oder ausschaltet. Bei konstanter Labor-temperatur konnte mit diesem System der Druck auf  $\pm 0,1$  bar genau eingestellt werden. Im Sommer erwärmt sich jedoch die Leitung zwischen der Pumpe, die sich außerhalb der temperierten Messkammer befindet, und dem Autoklaven, so dass es zu einer Überschreitung des gewünschten Druckes von bis zu 0,5 bar kommt.

wird. Des Weiteren wird auch das Fluid in dem Blasen Speicher vor den Messungen und mehrmals während der Messungen entgast. Dies ist nötig, da der Stickstoff in dem Blasen Speicher über die Viton-Membran in das Fluid diffundiert und das Gas bei den niedrigeren Drücken an der Austrittsseite der Probe wieder ausperlen würde. Zum Schutz der Vakuumpumpe vor mitgerissenen Fluidtropfen dient eine woulfscche Flasche (siehe Abbildung 5-5).

Bei den Messungen mit Fluid wird zusätzlich noch die Porositätsänderung der Proben bestimmt und zwar indirekt über die Volumenänderung der Proben (siehe Abbildung 5-8). Dies funktioniert, da das Volumen der Proben während der Kompaktion abnimmt. Um nun den Druck im Autoklaven konstant zu halten, muss man genau das Volumen an Öl nachfördern, um das die Probe abgenommen hat. Aus der nachgeförderten Ölmenge ( $\Delta V_{\text{Öl}}$ ), dem Anfangsvolumen der Probe ( $V_{0,\text{Probe}}$ ) und der Anfangsporosität ( $\epsilon_0$ ) der Probe kann man de-





**Abbildung 5-8: Anlagenteil zur permanenten Porositätsmessung**

Die dargestellte Messmethode funktioniert jedoch nur unter den Annahmen, dass die Masse der Probe konstant bleibt und es zu keiner Ölleckage in dem System kommt. Beide Bedingungen werden immer am Ende der Messungen überprüft, indem zum einen die Proben vor und nach den Messungen gewogen werden und zum anderen deren Volumen vor und nach der Messung mit Hilfe einer Schieblehre bestimmt wird. Im nächsten Kapitel wird beschrieben, wie die benötigte Anfangsporosität bestimmt wird.

## 5.5 Bestimmung der Porosität

Bei allen Proben wurde vor und nach den Permeabilitäts-Messungen die Gesamt-Porosität bestimmt und bei einigen Proben zusätzlich noch die zugängliche Porosität.

Die Gesamt-Porosität bestimmt sich aus der unterschiedlichen Dichte des unverritzten (keine Hohlräume enthaltenden) Salzes ( $\rho_{\text{Salz}}$ ) und der Dichte der Proben ( $\rho_{\text{Probe}}$ ).

$$\varepsilon = \frac{\rho_{\text{Salz}} - \rho_{\text{Probe}}}{\rho_{\text{Salz}}} \quad 5-2$$

Die Dichte der Proben ist immer geringer als die Dichte des unverritzten Salzes, da die Proben Hohlräume enthalten. Ihre Dichte ergibt sich aus dem Quotienten aus Probenmasse und Probenvolumen.

Die Dichte des unverritzten Salzes wird auf dieselbe Art bestimmt, wobei die Bestimmung des Salzvolumens etwas aufwendiger ist. Hierzu wird eine Probe soweit zerkleinert, bis nur Salzkörner übrig sind, deren intragranulare Hohlräume von außen gut zugänglich sind. Um dies zu gewährleisten, werden nur Salzkörner verwendet, deren Durchmesser kleiner als 2,5 mm ist. Die Salzkörner werden in einen Messkolben gegeben, der mit Isooctan, in dem Salz unlöslich ist, gefüllt wird. Damit die Salzschüttung vollständig mit Isooctan getränkt wird, wird die Suspension mehrmals im Vakuumschrank entgast, so dass die Luft, die sich in den Hohlräumen befindet, entweder in Form von Blasen entweicht, oder im Isooctan gelöst wird. Aus dem Volumen des Messkolbens, dessen Masse und der Masse des Salzes und des benötigten Isooctans, kann man bei bekannter Dichte des Isooctans das Volumen des Salzes berechnen. Die Dichte des A9'er Salzes wurde zu 2186 kg/m<sup>3</sup> bestimmt und die des KG-Salzes zu 2169 kg/m<sup>3</sup>.

Zur Bestimmung der zugänglichen Porosität wurden die Proben in einen Autoklaven eingebaut und evakuiert (<0,1 mbar). Die Proben wurden anschließend mit Isooctan gefüllt und zwar in der Art, dass in die Proben von einer Seite Isooctan gedrückt wurde und gleichzeitig an der andern Seite noch evakuiert wurde, bis an dieser Seite das Isooctan austrat. Anschließend wurde die Probe gewogen, im Vakuumschrank getrocknet und erneut gewogen. Aus der Massendifferenz und der Dichte des Isooctans kann man das zugängliche Hohlraumvolumen und somit die zugängliche Porosität berechnen.

Auch die mit Salzlauge vermessenen Proben wurden nach der Messung gewogen, getrocknet und erneut gewogen. Um das Hohlraumvolumen aus der Massendifferenz zu berechnen, musste man jedoch berücksichtigen, dass das Salz der Lauge in den Proben zurückblieb. Aus der bekannten Salzbeladung der Lauge kann man diese Salzfracht berechnen und entsprechend berücksichtigen.

## 6 Messungen und Messergebnisse

Das primäre Ziel der Untersuchungen war es, das Permeabilitäts- und Porositätsverhalten von Steinsalz gegenüber Salzlaugen unter endlagerungsrelevanten Randbedingungen zu ermitteln. Des Weiteren sollten die Messergebnisse dazu genutzt werden, die in Kapitel 3.3 hergeleitete Theorie zu überprüfen. Die Unterkapitel gliedern sich dabei nach den verwendeten Fluiden, wobei Messungen mit Stickstoff, Isooctan und Lauge durchgeführt wurden.

Die Messungen mit Stickstoff dienten in erster Linie als Referenzmessungen, um zum einen die Ergebnisse mit Literaturdaten vergleichen zu können und zum anderen, um sie den Messungen mit Flüssigkeiten gegenüber stellen zu können.

Mit Isooctan ist überprüft worden, ob schon das Durchströmen mit einer Flüssigkeit einen Einfluss auf die Permeabilität und die Porosität des Steinsalzes hat.

Den Schwerpunkt der Untersuchungen bilden jedoch die Experimente mit Lauge als Messfluid. Da sich, je nach Salz, unterschiedliche Permeabilitäts-Porositätsbeziehungen ergaben, werden die Beziehungen auch in separaten Kapiteln vorgestellt. Anschließend wird auf die unterschiedliche Entwicklung der Gesamt-Porosität und der zugänglichen Porosität eingegangen. Den Abschluss bildet ein ausführlicher Vergleich der Messergebnisse mit der in Kapitel 3.3 hergeleiteten Theorie zur Kompaktion der Proben.

Allen Untersuchungen gemeinsam ist die Vorbereitung der Proben. Sie wurden vor den Messungen in einem Vakuumschrank bei 50 °C und 3 mbar über mehrere Tage getrocknet, da bereits sehr geringe Feuchte das Verhalten der Proben beeinflussen kann.

### 6.1 Messungen mit Stickstoff als Messfluid

Umfassende Untersuchungen zum Verhalten von Steinsalz gegenüber Gasen sind bereits von Hohenthanner /HOH 96/ durchgeführt worden und in /FEI 96/ und /MÜL 99/ werden weitere Literaturstellen angegeben und die darin enthaltenden Ergebnisse verglichen. Deshalb soll hier nur sehr kurz auf die Untersuchungen mit Stickstoff eingegangen werden. Sie dienten in erster Linie als Referenzmessungen, mit denen die Ergebnisse der Messungen mit Flüssigkeiten verglichen werden können. Des Weiteren werden die Proben durch die Messungen mit Gas in einen definierten Anfangszustand gebracht, denn während der ersten Stunden der Experimente verringert sich die Permeabilität der Proben relativ schnell. Dieser Vorgang klingt mit der Zeit ab und anschließend verringert sich die Permeabilität nur noch sehr langsam oder bleibt konstant. Im Verhältnis zur Anfangspermeabilität ist der anfängliche Permeabilitätsabfall bei gering permeablen Proben wesentlich stärker ausgeprägt als bei sehr durchlässigen Proben (siehe Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2).

---

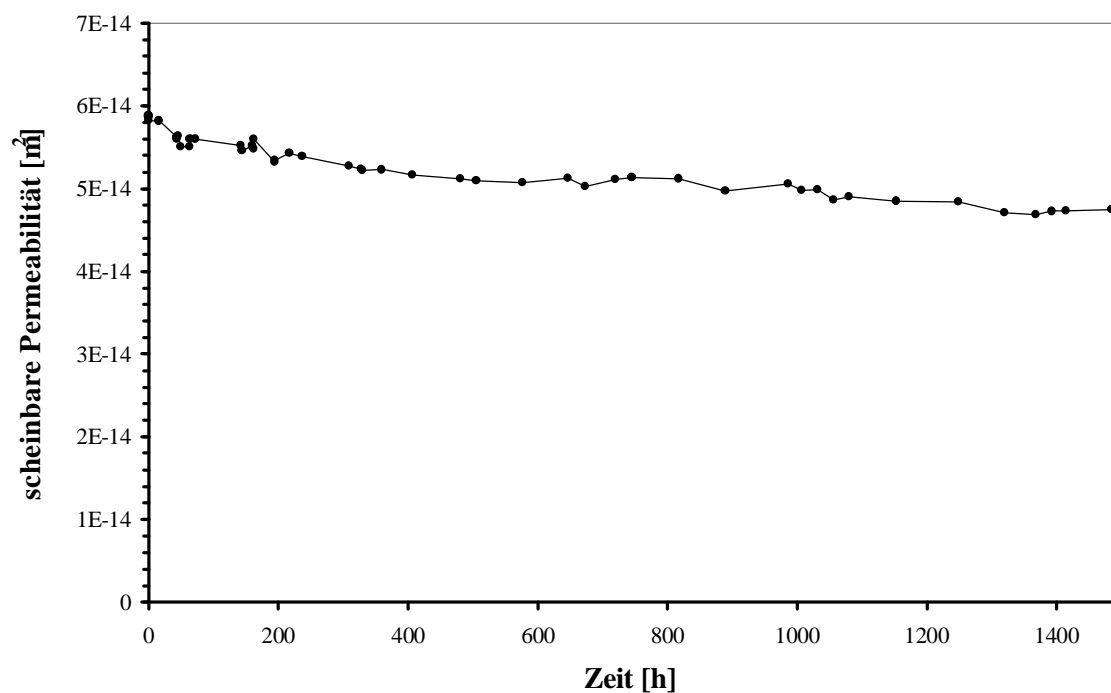


Abbildung 6-1: Geringer Abfall der Permeabilität bei der durchlässigen Probe A9f5

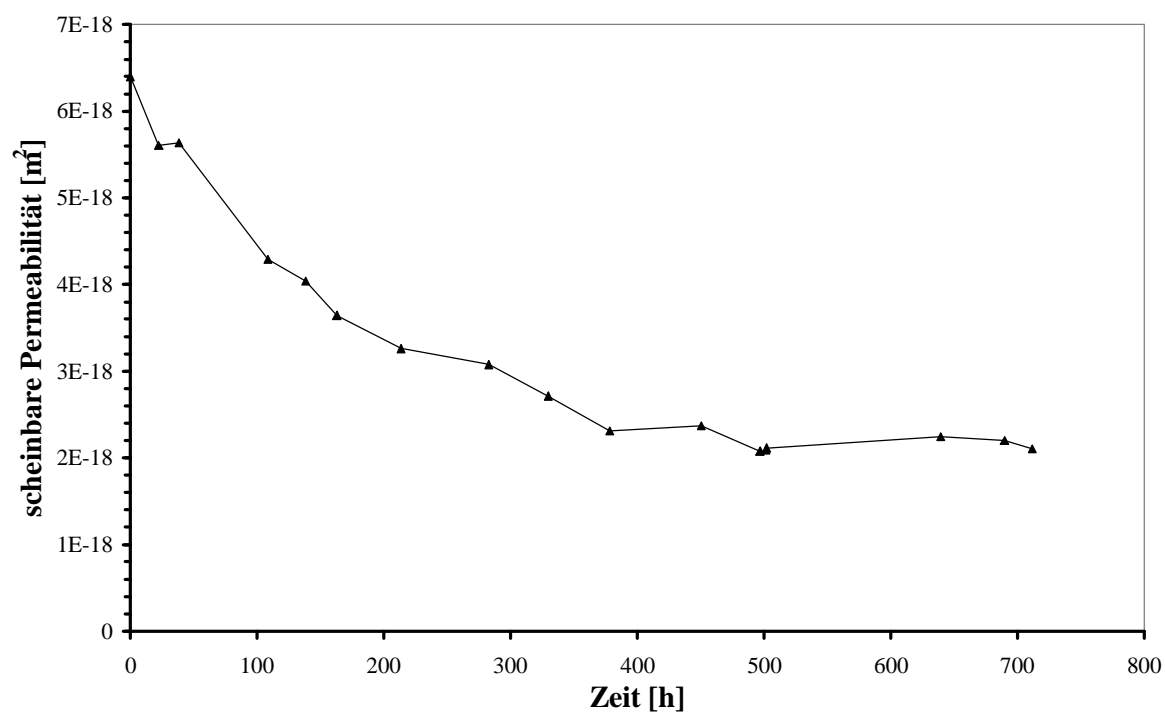
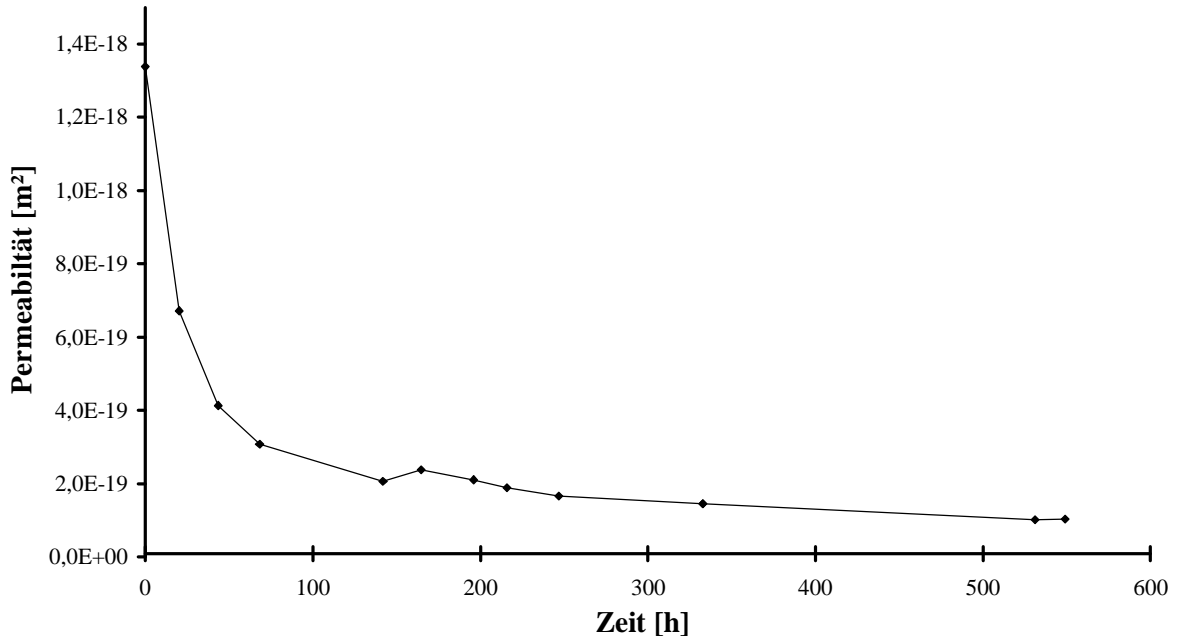


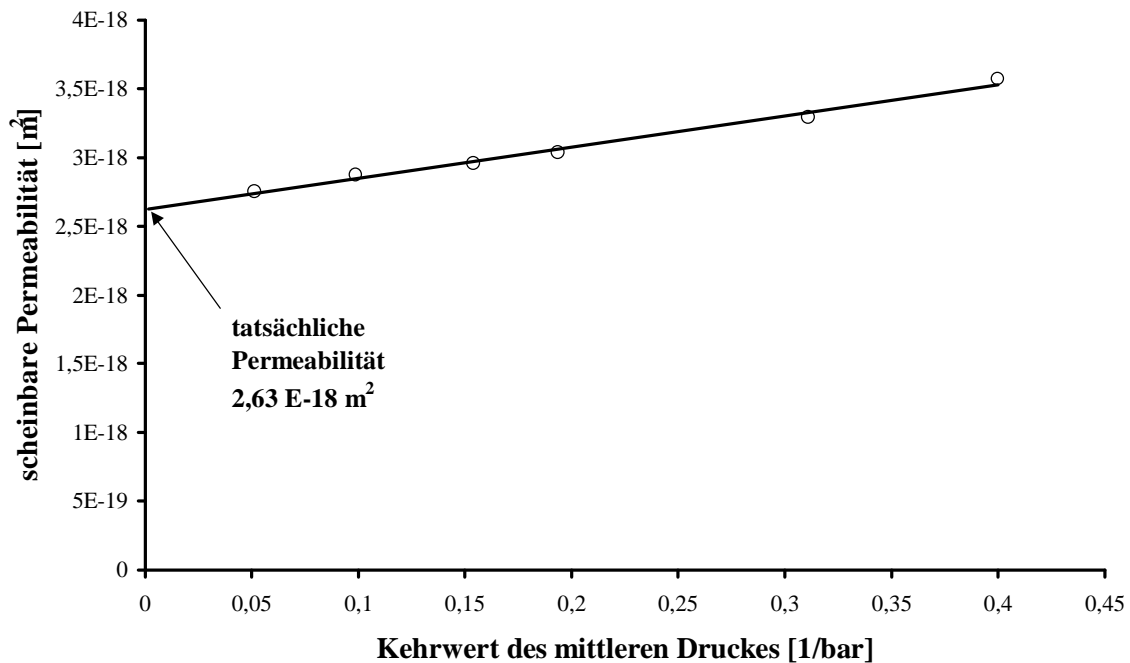
Abbildung 6-2: Starker Abfall der Permeabilität bei der Probe A9h2b

Ein Ausnahme bilden hierbei die untersuchten Bohrkern. Sie verhielten sich insgesamt sehr uneinheitlich und zum Teil fiel ihre Permeabilität wesentlich stärker ab als bei den aus Salzgrus hergestellten Proben (siehe Abbildung 6-3). Es wurde auch versucht, einige Bohrkern zu vermessen ohne sie zuvor zu trocknen, doch deren Permeabilität fiel so schnell unter die Messgrenze, dass keine verwertbaren Ergebnisse erzielt werden konnten.



**Abbildung 6-3: Permeabilität des Bohrkerns BK4**

In Abbildung 6-1 bis Abbildung 6-3 ist jeweils die scheinbare Permeabilität aufgetragen. Diese ist zu unterscheiden von der tatsächlichen Permeabilität, die ein Maß ist für die Durchlässigkeit eines porösen Stoffes gegenüber einem newtonschen Fluid, das eine viskose, laminare Strömung in den Poren des Gutes ausbildet (siehe Kapitel 2.2). Befinden sich jedoch sehr feine Poren in der Probe und wird sie mit einem Gas durchströmt, dann wird die viskose Strömung mit einer Knudsendiffusion überlagert. Dies geschieht immer dann, wenn die freie Weglänge der Gasmoleküle in der gleichen Größenordnung ist wie der Porendurchmesser. Um nun den Knudsenanteil des Stofftransportes durch die Probe zu bestimmen, ist es nötig, die Probe bei unterschiedlichen mittleren Drücken ( $\bar{P} = 1/2(P_e + P_a)$ ) zu durchströmen. Trägt man die scheinbare Permeabilität über dem Kehrwert des mittleren Druckes ( $1/\bar{P}$ ) auf und extrapoliert die Ergebnisse hin zu unendlichen Drücken ( $1/\bar{P} = 0$ ), dann kann man am Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate die tatsächliche Permeabilität ablesen (siehe Abbildung 6-4). Dieses Vorgehen ist auch unter dem Begriff Klinkenbergkorrektur bekannt /KLI 41/.



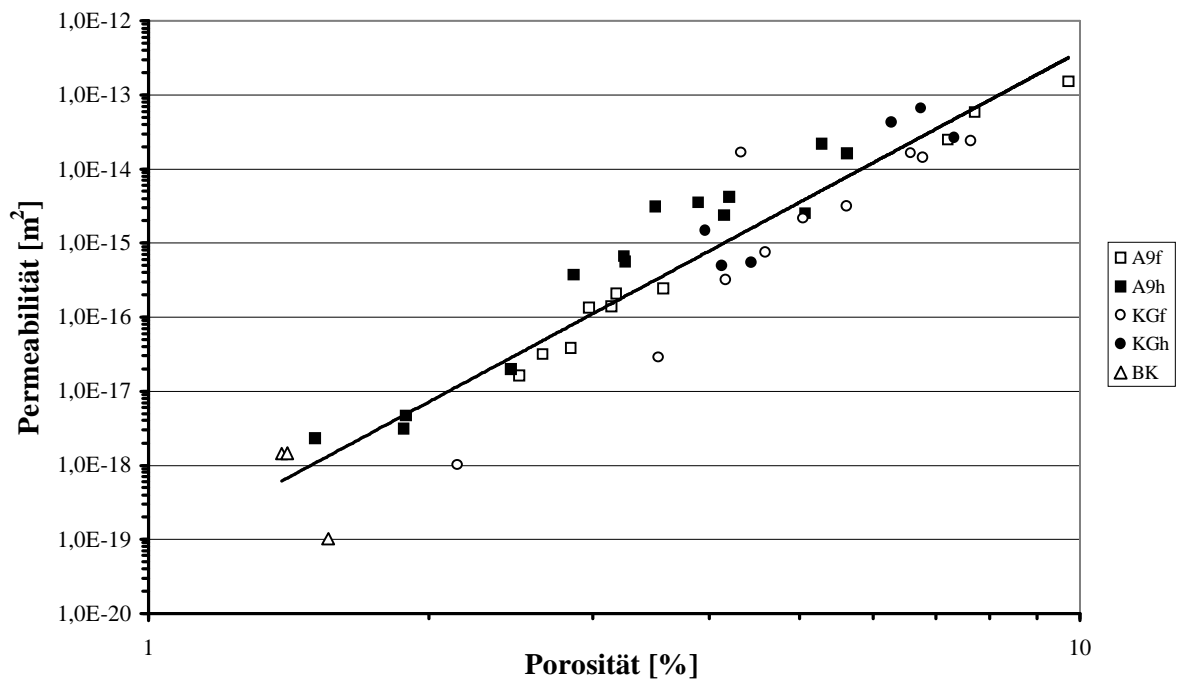
**Abbildung 6-4: Klinkenbergkorrektur an der Probe A9h2b**

Die Variation des mittleren Druckes wurde erreicht, indem der Eintrittsdruck schrittweise erhöht wurde, wobei der Austrittsdruck konstant blieb und immer dem Umgebungsdruck entsprach. Zwischen den einzelnen Druckstufen musste gewartet werden, bis sich eine stationäre Strömung einstellte. Dies konnte bis zu 18 Stunden dauern und wurde überprüft, indem die scheinbare Permeabilität im Abstand von einigen Stunden gemessen wurde. Erst wenn bei drei Messungen der gleiche Wert ermittelt wurde, wurde von einem stationären Zustand ausgegangen. Zur Kontrolle dieses Verfahrens wurden bei einigen Proben Messungen mit steigenden und mit fallenden Druckabstufungen vorgenommen. Da jedes Mal die gleichen Ergebnisse erzielt wurden, kann davon ausgegangen werden, dass eine stationäre Strömung vorlag. Anderenfalls wäre bei fallenden Druckabstufungen der Volumenstrom größer gewesen als bei steigenden Druckabstufungen.

Bei Steinsalzproben nimmt jedoch mit zunehmender Permeabilität<sup>1</sup> der Knudsenanteil ab, so dass bei Proben mit einer Permeabilität über  $10^{-16} \text{ m}^2$  keine Klinkenbergkorrektur mehr durchgeführt wurde.

Während der Messungen, die alle bei einem konstanten Überlagerungsdruck von 200 bar durchgeführt wurden, kompaktierten die Proben nur sehr wenig. Die Porosität nahm um maximal 0,2 Prozentpunkte ab, zum Teil konnte gar keine Porositätsabnahme festgestellt werden. Diese geringe Kompaktionsrate von trockenem Steinsalz wurde bereits von Hohenthanner festgestellt /HOH 96/. Um nun den Zusammenhang zwischen Porosität und Permeabilität untersuchen zu können, wurden Proben verwendet, die unterschiedlich stark vorkompaktiert (siehe Kapitel „Herstellung der Proben“) waren und somit auch unterschiedliche Porositäten besaßen.

<sup>1</sup> Im Weiteren wird mit Permeabilität immer die tatsächliche Permeabilität bezeichnet.



**Abbildung 6-5: Permeabilität dargestellt in Abhängigkeit von Porosität**

Trägt man die Permeabilität dieser Proben über der Porosität auf, dann lässt sich der funktionelle Zusammenhang mit einer Potenzfunktion annähern, wobei jedoch Abweichungen von plus minus einer Größenordnung vorkommen (siehe Abbildung 6-5). Diese relativ breite Streuung der Messwerte von ca. einer Größenordnung ist typisch für Steinsalz. Bei den Permeabilitäts- Porositätsrelationen, die von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) /MÜL 99/ ermittelt wurden, liegt die Streubreite der Ergebnisse sogar bei zwei Größenordnungen.

Die in Abbildung 6-5 eingezeichnete Ausgleichsfunktion ist eine Potenzfunktion folgender Form.

$$k = 2,6 * 10^{-6} m^2 \epsilon^{6,8} \quad 6-1$$

Sowohl der Vorfaktor als auch der Exponent liegen in dem von der GRS ermittelten Bereich. Die Herstellung der Proben (heiß/kalt) und die Salzart (KG/A9) haben keinen signifikanten Einfluss auf die Permeabilitäts- Porositätsrelationen, wenn auch tendenziell die heiß gepressten Proben (KGh, A9h) eine etwas höhere Permeabilität besitzen. Auch die an Bohrkernen (BK) erzielten Ergebnisse lassen sich mit der angegebenen Fit-Funktion annähern.

Nach den Messungen mit Stickstoff wurden die Proben entweder ausgebaut und erneut gewogen und deren Geometrie vermessen (Bestimmung der Porosität), oder sie verblieben in dem Autoklaven und wurden anschließend mit Lauge und/oder Isooctan vermessen.

Insgesamt lässt sich aus dem Vergleich mit den Werten aus der Literatur sagen, dass die Proben ein ganz typisches Verhalten zeigen. Sowohl ihre geringe Kompaktion im trockenen Zustand als auch der Zusammenhang von Permeabilität und Porosität sind charakteristisch für Proben aus gepresstem Salzgrus.

## 6.2 Messungen mit Isooctan als Messfluid

In Kapitel 3.3 wurde ein Modell entwickelt, das die Kompaktion von Steinsalz in Gegenwart von Salzlaugen auf Umlöseprozesse zurückführt. Es sind jedoch auch andere, die Kompaktion beeinflussende Mechanismen denkbar. Die Flüssigkeit könnte z. B. wie ein Schmiermittel wirken und die Reibung zwischen den Salzkörnern verringern, so dass die Körner leichter aufeinander gleiten und somit die Proben leichter bzw. schneller kompaktieren. Borgmeier /BOR 92/ versuchte mit dieser Erklärung die beschleunigte Kompaktion von feuchtem Steinsalz zu beschreiben. Inwieweit dieser und andere Kompaktionsmechanismen, die nicht auf Umlöseprozessen beruhen, die Kompaktion beeinflussen, sollte mit den Messungen mit Isooctan geklärt werden. Da Isooctan weder mit Steinsalz reagiert, noch Salz lösen kann, aber eine ähnliche Viskosität (Schmiermitteleigenschaft) wie Lauge hat (siehe Kapitel 5.1), kann davon ausgegangen werden, dass nur die lösungsbedingten Kompaktionsmechanismen unterdrückt werden, alle anderen jedoch zumindest in der gleichen Größenordnung wie bei Lauge ablaufen.

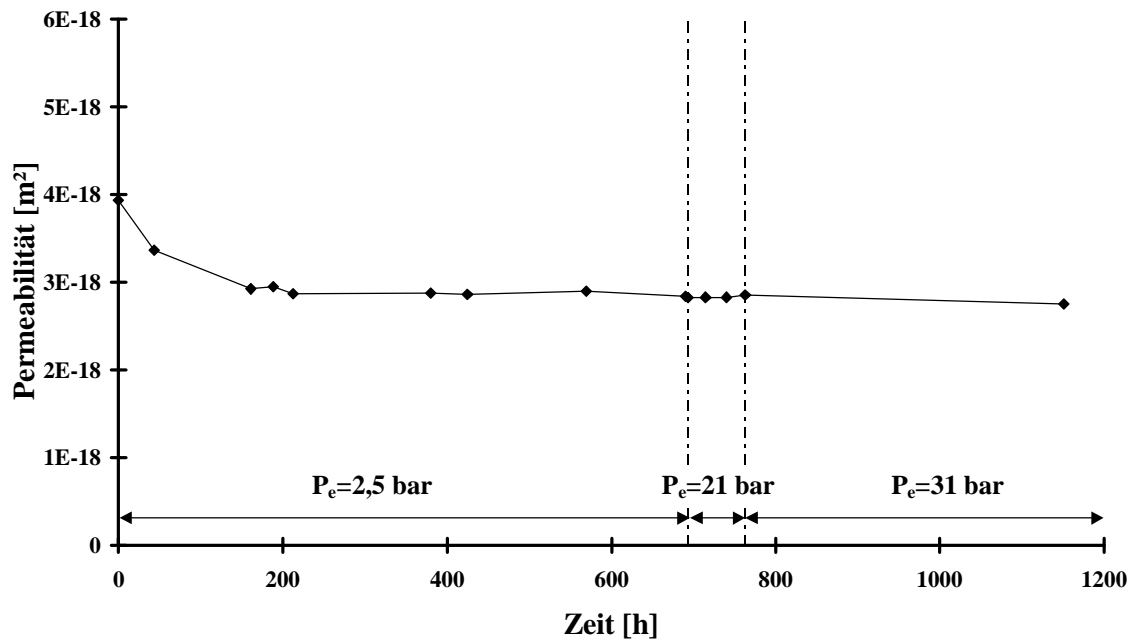
### 6.2.1 Vorbereitung der Messungen

Mit besonderer Sorgfalt wurde während der Messungen darauf geachtet, dass sich in den Proben keine Zweiphasenströmung (flüssig/gasförmig) einstellt. Um dies zu vermeiden, wurde das Isooctan vor den Messungen entgast, in dem der Blasenspeicher, in dem sich das Isooctan befand, über die woulsche Flasche (siehe Abbildung 5-5) evakuiert wurde. Während des Entgasens wurde das Isooctan mehrmals zwischen Blasenspeicher und woulscher Flasche hin- und hergepumpt, um für eine gleichmäßige Entgasung zu sorgen. Der Druck wurde dabei für etwa 30 min unterhalb des Dampfdruckes von Isooctan gehalten. Nach dem Entgasen des Isooctans wurde der Blasenspeicher abgeriegelt und der Versuchsstand samt der Proben über 24 Stunden evakuiert. Dabei stellte sich ein Druck von unter 0,1 mbar ein. Zum Befüllen der Proben wurden nun die Zuleitungen mit Isooctan gefüllt und unter Druck gesetzt, so dass das Isooctan von der einen Seite in die Probe strömte, während an der anderen Seite der Probe noch evakuiert wurde. Es wurde jedoch auf der Vakuumseite ein Druck eingestellt, der oberhalb des Dampfdruckes lag, da das Isooctan anderenfalls schneller verdampft wäre als es durch die Probe nachströmen könnte. Durch dieses Vorgehen wurde sichergestellt, dass keine Gase in den Proben eingeschlossen wurden. Je nach Permeabilität der Proben dauerte es zwischen einigen Minuten und bis zu einigen Stunden, bis der erste Messpunkt aufgenommen werden konnte, da sich erst alle Leitungen, die sich hinter der Probe befanden, mit Isooctan füllen mussten. Im Gegensatz zu den Messungen mit Lauge wurde der Versuchsstand zur Messung mit Isooctan nicht temperiert und es wurde bei einem konstanten Überlagerungsdruck ( $P_{\ddot{u}}$ ) von 200 bar gemessen.



### 6.2.2 Einfluss von Isooctan auf das Permeabilitäts- und Porositätsverhalten von Steinsalz

Zur Bestimmung der Permeabilität wurden nun, wie in Kapitel 5.4 beschrieben, die Drücke an der Probeneintritts- und austrittsseite sowie der Volumenstrom gemessen. Während der Messungen mit Isooctan blieb bei den meisten Proben die Permeabilität konstant oder sie fiel, wie in Abbildung 6-1 dargestellt, in den ersten 150 Stunden um ca. 30 % und blieb dann konstant. Die Porosität der Proben nahm nur unwesentlich ab.

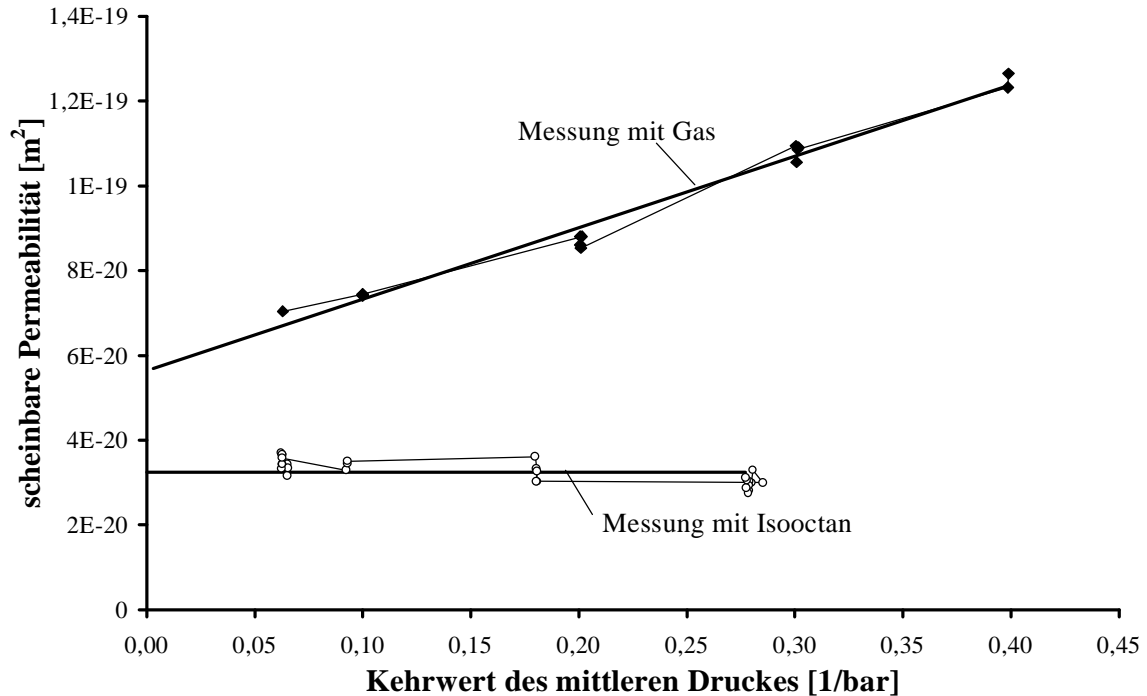


**Abbildung 6-6: Permeabilitätsänderung mit der Zeit beim Durchströmen mit Isooctan, Probe A9h2b**

Die mit Isooctan ermittelten Änderungen von Permeabilität und Porosität entsprechen genau den mit Stickstoff festgestellten Änderungen (vergleiche Abbildung 6-6 mit Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2). Man sieht an diesen Ergebnissen ganz deutlich, dass alle Kompaktionsmechanismen, die nicht durch Umlöseprozesse bedingt sind, vernachlässigt werden können gegenüber den Vorgängen, die bei der Verwendung von Lauge als Messfluid stattfinden. Es können also nur die Lösungseigenschaften der Lauge für die beschleunigte Kompaktion verantwortlich sein und keine Schmiermitteleffekte. Auch das plastische Fließen des Salzes verursacht nur eine Kompaktionsgeschwindigkeit, die um mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Kompaktion durch Umlöseprozesse.

Des Weiteren wurden bei den Messungen der Eintrittsdruck ( $P_e$ ) sprunghaft von 2,5 auf 21 und dann auf 31 bar erhöht. Man sieht sehr schön, dass der Eintrittsdruck keinen Einfluss auf die Permeabilität hat, wie das auch von der Darcy-Gleichung vorausgesagt wird. Aus der guten Übereinstimmung der Messergebnisse mit den Voraussagen der Darcy-Gleichung kann geschlossen werden, dass auch alle Voraussetzungen erfüllt sind, die zur Anwendung der Darcy-Gleichung nötig sind.

In Abbildung 6-7 ist die Permeabilität in Abhängigkeit vom Kehrwert des mittleren Fluiddruckes aufgetragen. Dabei wurden die Messungen einmal mit Stickstoff und einmal mit Isooctan durchgeführt und beide Messreihen in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt.



**Abbildung 6-7: Vergleich der Messungen mit Gas und Isooctan bei verschiedenen mittleren Drücken, Probe A9h3.**

An der Zunahme der scheinbaren Permeabilität bei sinkendem mittleren Druck erkennt man deutlich den Einfluss der Knudsendiffusion auf den Stofftransport von Gasen. Im Gegensatz dazu ist die mit Isooctan ermittelte Permeabilität annähernd konstant. Bei Flüssigkeiten gibt es also keinen Unterschied zwischen scheinbarer und tatsächlicher Permeabilität.

Des Weiteren stellt sich bei Flüssigkeiten aufgrund ihrer geringen Kompressibilität sehr schnell eine stationäre Strömung ein. Um dies zu überprüfen wurden bei jeder Druckstufe mehrere Messungen im Abstand von einigen Minuten durchgeführt, wobei bereits bei der ersten Messung immer schon der stationäre Zustand erreicht war.

Beachtet man, dass die Messungen mit Isooctan nach den Messungen mit Stickstoff durchgeführt wurden und bei der Verwendung von Isooctan die Permeabilität nochmals etwas abfällt (s.o.), so stimmen die mit beiden Fluiden ermittelten tatsächlichen Permeabilitäten gut überein, zumal die Probe eine sehr geringe Permeabilität besaß und der Versuchsstand zur Messung mit Isooctan nicht temperiert war.

Da beide Messmethoden zu den gleichen Ergebnissen führten und die Messung mit Gasen schon lange etabliert ist, kann davon ausgegangen werden, dass der zur Messung mit Flüssigkeiten entwickelte Versuchsstand einwandfrei funktioniert. Auch die sehr kleinen Volumenströme von 0,00013 ml/min, die sich bei kleinen Druckdifferenzen einstellten, wurden noch einwandfrei erfasst. Bei der Verwendung von Lauge als Messfluid sind die Messfehler noch kleiner, da Lauge eine höhere Dichte besitzt, was bei gleichem Volumenstrom den Wiege-

fehler verringert. Außerdem ist die Flüchtigkeit von Lauge geringer als die von Isooctan, was die möglichen Verluste durch Verdunstung verringert.

Aus den Ergebnissen muss geschlossen werden, dass alleine die Verwendung einer Flüssigkeit als Strömungsmedium noch nicht zu einem veränderten Kompaktions- und Permeabilitätsverhalten des Salzes führt. Ein evtl. besseres Gleiten der Körner an den Korngrenzen führt weder zu einem beschleunigten Porositäts-Permeabilitätsabfall, noch zu einer Änderung der Porenstruktur.

---

### 6.3 Messungen mit Salzlauge als Messfluid

Ziel der Experimente war es, das Permeabilitäts- und Porositätsverhalten des Steinsalzes unter möglichst realitätsnahen Bedingungen zu untersuchen und die Einflüsse der Randbedingungen Überlagerungsdruck und Fluideintrittsdruck zu quantifizieren. Entsprechend wurden während der Messungen der Überlagerungsdruck und der Fluideintrittsdruck (und somit der Volumenstrom) variiert. Des Weiteren wurde der Einfluss des Anhydritanteils im Steinsalz zumindest qualitativ bestimmt, indem Proben aus zwei unterschiedlichen Salzen verwendet wurden, wobei sowohl heiß (also brucharm) gepresste Proben verwendet wurden, wie auch kalt gepresste Proben (4.2).

In den folgenden Kapiteln wird zuerst nochmals auf die Vorbereitungen der eigentlichen Messungen eingegangen und dann die Durchführung der Experimente geschildert. Dabei werden die Ergebnisse zunächst nur qualitativ beschrieben und erst anschließend eine Permeabilitäts- Porositätsbeziehung abgeleitet. Da sich je nach Salzart eine andere Permeabilitäts- Porositätsbeziehung ergibt, werden die Ergebnisse jeweils in einem eigenen Kapitel vorgestellt. Wie sich während der Messungen der Anteil der zugänglichen Porosität an der Gesamt-Porosität änderte, wird in einem separaten Abschnitt beschrieben.

In den darauf folgenden Kapiteln wird auf die Kompaktionsgeschwindigkeit eingegangen, wobei zuerst die Auswertung der Messergebnisse beschrieben wird und anschließend die Ergebnisse vorgestellt werden.

#### 6.3.1 Vorbereitung der Messungen mit Lauge als Messfluid

Bevor mit den Messungen begonnen werden konnte, musste sichergestellt sein, dass sowohl der Blasenspeicher mit der Lauge als auch die Autoklaven mit den Salzproben eine einheitliche Temperatur von 40 °C besaßen. Dazu wurden die Anlage vor dem Befüllen der Proben mindestens 24 Stunden temperiert.

Das Entgasen der Lauge und das Befüllen der Proben geschah analog zu dem Vorgehen bei den Messungen mit Isooctan (siehe Kapitel 6.2.1) mit dem Unterschied, dass die woulfsche Flasche in einem beheizten Wasserbad stand, damit die Lauge während des Entgasens nicht abkühlte, was zu einer Kühlungskristallisation geführt hätte.

Während der Messungen sollte auch der Überlagerungsdruck schrittweise erhöht werden. Zur Erhöhung des Druckes ist es nötig, zusätzliches Öl in den Autoklaven zu fördern. Welche Menge an Öl nötig ist, hängt von der Kompressibilität des Öls und der Elastizität des Autoklaven und seiner Einbauten ab. Um nun erkennen zu können, ob eine mit Lauge gefüllte Probe schon während der Druckerhöhung kompaktiert, musste der Autoklav samt Probe bezüglich der zur Druckerhöhung benötigten Ölmenge kalibriert werden. Dazu wurden die einzelnen Druckstufen (20 bar, 40 bar, 100 bar und 150 bar) mehrmals angefahren und die benötigte Ölmenge gemessen. Während dieser Kalibrierung war die Probe noch trocken und aus den Gasmessungen ist bekannt, dass die trockenen Proben selbst bei einem Überlagerungsdruck von 200 bar nur vernachlässigbar wenig kompaktieren. Vergleicht man nun die Ölmenge, die zur Druckerhöhung bei einer trockenen Probe und die bei einer mit Lauge gefüllten Probe benötigt werden, dann kann man entscheiden, ob und wie stark die Probe schon während der Erhöhung des Überlagerungsdruckes kompaktiert.

---

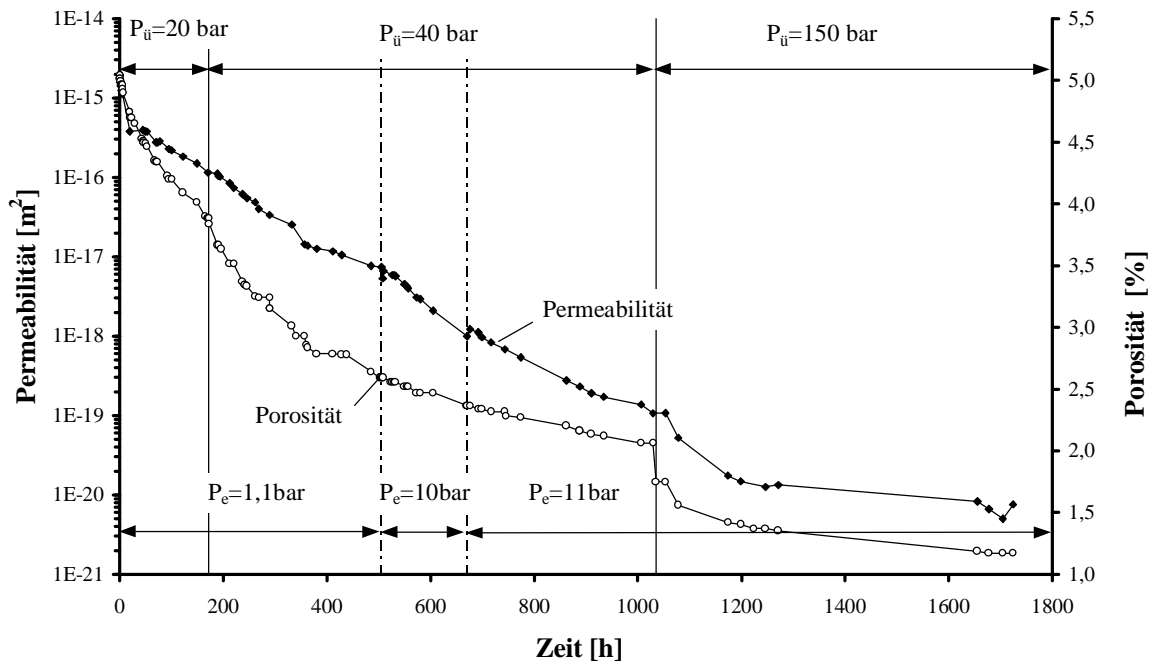
### 6.3.2 Experimentelle Ermittlung der Porositäts- Permeabilitätsbeziehung von Proben aus KG- Salz

Nachdem die Proben befüllt wurden, begannen die eigentlichen Messungen. Der erste Permeabilitätswert konnte, je nach Anfangspermeabilität der Proben, erst einige Minuten bis Stunden nach dem Befüllen aufgenommen werden, da es einige Zeit dauerte, bis die Leitungen hinter den Proben gefüllt waren. Unterdessen fiel die Permeabilität und die Porosität zum Teil schon ab, so dass, besonders bei Proben mit einer geringen Anfangspermeabilität, der erste mit Lauge ermittelte Wert nicht immer mit dem mit Gas ermittelten Wert übereinstimmte.

Während der Messungen wurde nun sowohl der Eintrittsdruck ( $P_e$ ) (und somit der Volumenstrom) als auch der Überlagerungsdruck ( $P_{\bar{u}}$ ) schrittweise erhöht. Die Drücke wurden immer dann erhöht, wenn die Messgrößen (Permeabilität und Porosität) konstant blieben oder annähernd linear mit der Zeit abnahmen. Dabei wurden die Drücke unabhängig voneinander geändert, damit eine eindeutige Zuordnung der Reaktion der Probe möglich war.

In Abbildung 6-8 sind die Permeabilitäts- und Porositätsänderungen der Probe KGf1c dargestellt. Zusätzlich sind in das Diagramm noch der Fluideintrittsdruck ( $P_e$ ) und der Überlagerungsdruck ( $P_{\bar{u}}$ ) eingetragen. Man sieht, dass sowohl die Permeabilität als auch Porosität vom Beginn der Messungen an rasch abfallen und das bei einem geringen Überlagerungsdruck von nur 20 bar. Durch die Erhöhung des Überlagerungsdrucks von 20 auf 40 bar wird der Abfall der Porosität noch beschleunigt. Während der kurzen Zeit, die nötig ist um den Überlagerungsdruck von 20 auf 40 bar zu erhöhen, verändert sich das Volumen der Probe nur sehr geringfügig, wie man an dem stetigen Porositätsverlauf erkennt.

Die Permeabilität reagiert hingegen sehr schwach auf den Anstieg des Überlagerungsdruckes und fällt sogar etwas langsamer ab, was jedoch durch die logarithmische Darstellung des Permeabilitätsverlaufs nicht gleich zu erkennen ist. Der Permeabilitätsabfall wird erst durch die Erhöhung des Fluideintrittsdruckes beschleunigt, wodurch auch der Volumenstrom durch die Probe erhöht wird. Der Porositätsabfall wird dadurch jedoch nicht beschleunigt, sondern etwas verzögert, was durch die Verringerung des Kompaktionsdruckes ( $P_k$ ) (siehe Kapitel 3.3) zu erklären ist. Erst die Erhöhung des Überlagerungsdruckes von 40 auf 150 bar macht sich sowohl in dem Porositäts- als auch in dem Permeabilitätsverlauf deutlich bemerkbar.

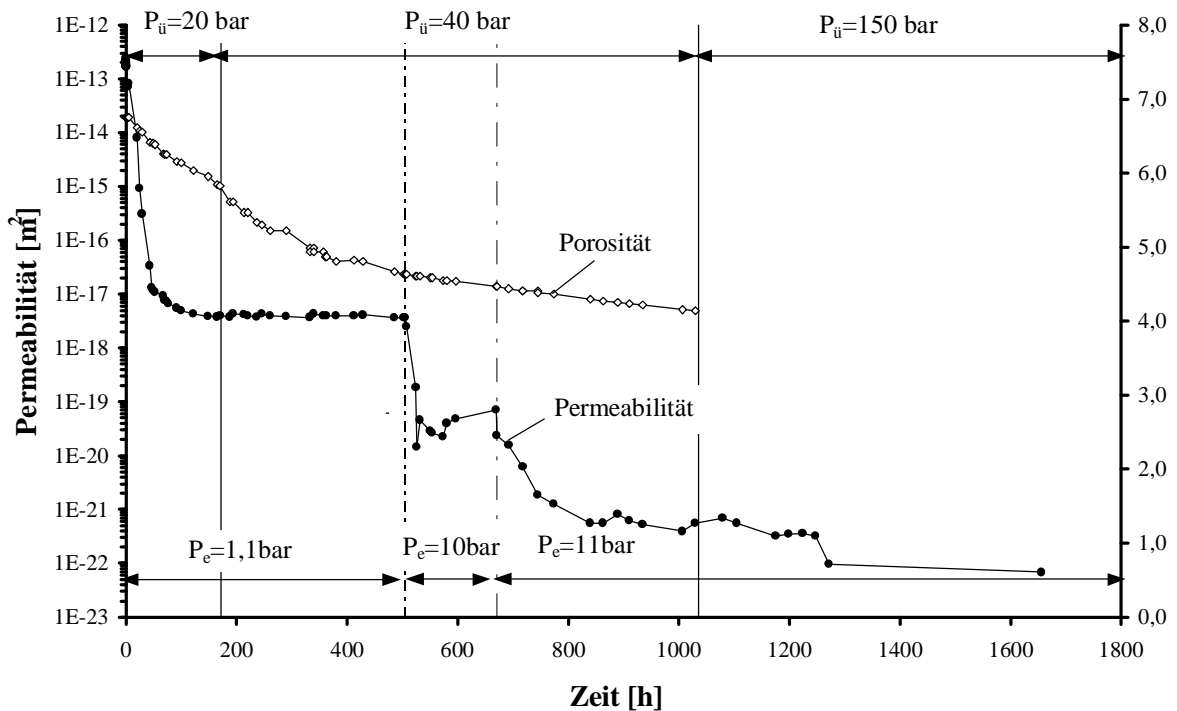


**Abbildung 6-8: Zeitliche Änderung von Porosität und Permeabilität; Probe KGf1c**

Diese Ergebnisse unterscheiden sich gravierend von den Messungen mit Gas oder Isooctan. Bei den Messungen mit Isooctan änderte sich während der 1200 Stunden dauernden Messung die Permeabilität und Porosität vernachlässigbar wenig und dies bei einem Überlagerungsdruck von konstant 200 bar. Bei den Messungen mit Lauge fällt hingegen innerhalb von 170 Stunden die Permeabilität um fast zwei Größenordnungen und die Porosität um über einen Prozentpunkt und das bei einem Überlagerungsdruck von nur 20 bar. Diese Unterschiede lassen sich nur durch die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Isooctan und Lauge erklären. In den Proben kommt es also zu den in Kapitel 3 beschriebenen Umlöseprozessen, die die Kompaktion der Proben sehr stark beschleunigen. Demgegenüber ist die sehr langsame Kompaktion durch plastisches Fließen, wie sie bei trockenen Proben stattfindet, zu vernachlässigen.

Betrachtet man Abbildung 6-8, dann scheint es trotz der unterschiedlichen Reaktionen von Permeabilität und Porosität auf Änderungen des Überlagerungsdruckes bzw. des Fluid-eintrittsdruckes einen engen funktionellen Zusammenhang zwischen Porosität und Permeabilität zu geben. Dies ist jedoch nicht bei allen Proben der Fall. Besonders deutlich ist dies bei Probe KGh4 ausgeprägt (siehe Abbildung 6-9). Bei ihr ist der Porositätsverlauf vergleichbar mit dem von Probe KGf1c, die Porosität fällt von Anfang an ab und der Porositätsabfall wird durch eine Erhöhung des Überlagerungsdruckes, wie bei Probe KGf1c, noch beschleunigt. Die Permeabilität fällt hingegen wesentlich schneller ab. In den ersten 50 Stunden fällt sie um fünf Größenordnungen und stabilisiert sich dann innerhalb von 70 Stunden auf einem Niveau von  $4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ . Selbst bei der Erhöhung des Überlagerungsdruckes um 20 bar bleibt die Permeabilität konstant, während die Porosität permanent abfällt. In der Zeitspanne zwischen 120 und 500 Stunden entwickeln sich Porosität und Permeabilität völlig unabhängig voneinander. Es scheint hier also keinen Zusammenhang zwischen Permeabilität und Porosität zu geben.

Erst durch die Steigerung des Fluideintrittsdruckes auf 10 bar fällt die Permeabilität wieder sprunghaft ab, um sich erneut auf einem niedrigeren Niveau zu stabilisieren.



**Abbildung 6-9: Zeitliche Änderung von Porosität und Permeabilität; Probe KGh4**

Nach einer weiteren Steigerung des Fluideintrittsdruckes kommt es dann zu einem erneuten, aber stetigen Abfall der Permeabilität. Leider kam es bei der Erhöhung des Überlagerungsdruckes auf 150 zu einer Leckage im Versuchsstand, so dass die Porosität nicht weiter dokumentiert werden konnte. Qualitativ reagierte die heiß (150 °C) gepresste Prob KGh4 genauso wie Probe KGf1c, der Porositätsabfall wird im Wesentlichen durch den Überlagerungsdruck beeinflusst und die Permeabilität durch den Fluideintrittsdruck. Quantitativ unterscheiden sich die Permeabilitätsverläufe jedoch sehr stark.

Die entkoppelte Entwicklung von Permeabilität und Porosität wurde nicht nur bei Probe KGh4 beobachtet, sondern auch bei anderen Proben, wenn auch nicht so ausgeprägt. Bei heiß gepressten Proben kam dies etwas häufiger vor als bei kalt gepressten. Die Art der Herstellung (heiß/kalt) hat also nur einen sehr geringen Einfluss auf das Verhalten der Proben.

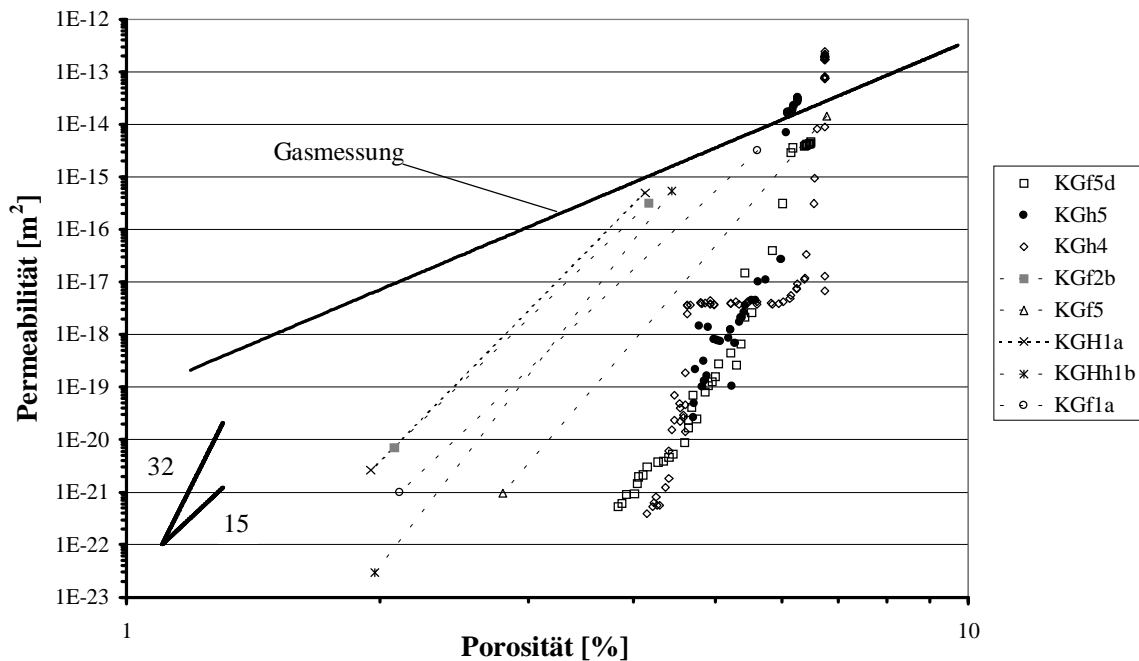
Physikalisch lässt sich die entkoppelte Entwicklung von Permeabilität und Porosität dadurch erklären, dass sich nur das Volumen der Sackporen und der unzugänglichen Hohlräume verringert. Diese Hohlräume tragen jedoch nichts zum Stofftransport bei. Die Durchgangs- und Verbindungsporen bleiben während dieser Zeit jedoch erhalten, so dass sich die Permeabilität nicht ändert. Warum die Durchgangs- und Verbindungsporen verstopfen, wenn der Fluideintrittsdruck und somit der Volumenstrom durch die Probe erhöht wird, ist unklar. Das Zusammenbrechen der Poren kann ausgeschlossen werden, da sich dies in einer Porositätsänderung bemerkbar machen müsste.

Des Weiteren ist noch ungeklärt, warum die Erhöhung des Eintrittsdrucks (und somit des Volumenstroms) die kontinuierliche Abnahme der Permeabilität beschleunigt. Eine naheliegende Erklärung wäre, dass bei dem hohen Fluiddruck am Probeneintritt Salz in Lösung geht und bei dem niedrigeren Druck am Fluidaustritt wieder auskristallisiert und somit die Poren verschlossen werden. Dadurch würde die Permeabilität abnehmen, ohne jedoch die Porosität zu beeinflussen, denn das Salz würde nur von einem Ende der Probe zum anderen transportiert und somit die Summe aller Hohlräume konstant bleiben.

(Die oben beschriebenen Umlöseprozesse würden also durch einen Gradienten des Fluiddruckes ausgelöst. Dies darf nicht verwechselt werden mit den in Kapitel 3.3 beschriebenen Umlöseprozessen, die durch einen Spannungsgradienten im festen Salz ausgelöst werden.)

Versucht man nun die Menge an Salz abzuschätzen, die von einem Ende zum anderen Ende transportiert wird, steht man vor dem Problem, dass es nur sehr wenige Daten über den Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit des Salzes gibt. Dies gilt zumindest für den hier interessierenden Bereich zwischen 0 und 11 bar. In einem von der IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) herausgegebenen Band zur Löslichkeit von NaCl wird bezüglich der Druckabhängigkeit angemerkt: "The data are too fragmentary to permit a critical analysis" /LOR 89/. Legt man die in diesem Band zur Verfügung stehenden Daten großzügig in Richtung maximal transportierter Salzmengen aus, dann können während einer Messung maximal 0,5 g Salz, also ca. 0,2 ml, in der Probe umgelöst werden (Berechnung im Anhang A3). Dies erscheint aber viel zu wenig im Vergleich zu einem Hohlraumvolumen von ca. 30 ml, zumal in der Probe ein kontinuierlicher Druckgradient herrscht und somit das Salz nicht nur an einer Stelle in der Probe ausgeschieden würde, sondern über einen ganzen Bereich. Falls ein vom Fluiddruck getriebener Permeabilitätsabfall stattfinden würde, könnte die Permeabilität nicht, wie in Abbildung 6-9 zu sehen, über mehrere hundert Stunden konstant bleiben, sondern müsste permanent abfallen. Insgesamt sind die Erklärungen zum Permeabilitätsverlauf zur Zeit noch sehr unbefriedigend.





**Abbildung 6-10: Permeabilität in Abhängigkeit von der Porosität; Proben aus KG-Salz**

Obwohl es zumindest keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Permeabilität und Porosität gibt, soll hier aus den Experimentaldaten eine Permeabilitäts- Porositätsbeziehung abgeleitet werden. Diese hat jedoch den Charakter einer mathematischen Fit-Funktion und nicht den eines physikalisch begründeten Modells. In der Abbildung 6-10 ist die Permeabilität über der Porosität aufgetragen, für verschieden Proben aus KG- Salz. Mit einer gestrichelten Linie sind hier die Messpunkte verbunden, bei denen die Porosität nur am Anfang und am Ende der Messung bestimmt wurde, da die Anlage zur kontinuierlichen Porositätsmessung erst im Laufe der Untersuchungen entwickelt wurde. Zusätzlich ist noch die Permeabilitäts- Porositätsbeziehung eingetragen, die bei der Messung mit Stickstoff ermittelt wurde. Innerhalb einer Messreihe liegen, in der doppeltlogarithmischen Darstellung, alle Messwerte auf einer Geraden. Der erste Messpunkt (größte Porosität) liegt dabei immer im Bereich der mit Gasen bestimmten Permeabilitäts- Porositätsbeziehung und von dort fallen die Geraden mit einer konstanten Steigung (bzw. Exponenten bei linearer Darstellung) ab. Die Steigung ist dabei größer als die Steigung der mit Stickstoff ermittelten Geraden. Die Ergebnisse lassen sich sehr gut mit einer Exponentialfunktion beschreiben, deren Exponent zwischen 15 und 32 liegt. (Zum Vergleich sind in Abbildung 6-10 zwei Geradenstücke mit der Steigung 15 bzw. 32 eingezeichnet.)

$$k_{Lauge,KG-Salz} = 2,6 \cdot 10^{-6} m^2 \varepsilon_0^{6,8} \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{23,5 \pm 8,5} \quad 6-2$$

In Gleichung 6-2 ist für  $\varepsilon_0$  die Porosität der Probe am Anfang der Laugenmessung einzusetzen und für  $\varepsilon$  die aktuelle Porosität der Probe. Insgesamt streuen die Werte recht stark, so dass die an der Probe KGh4 ermittelte, zeitweise entkoppelte, Entwicklung von Porosität- und

Permeabilität in dem Streuband der Messergebnisse liegt. Die Art der Herstellung der Probe (heiß/kalt) hat dabei keinen Einfluss auf die Größe des Exponenten.

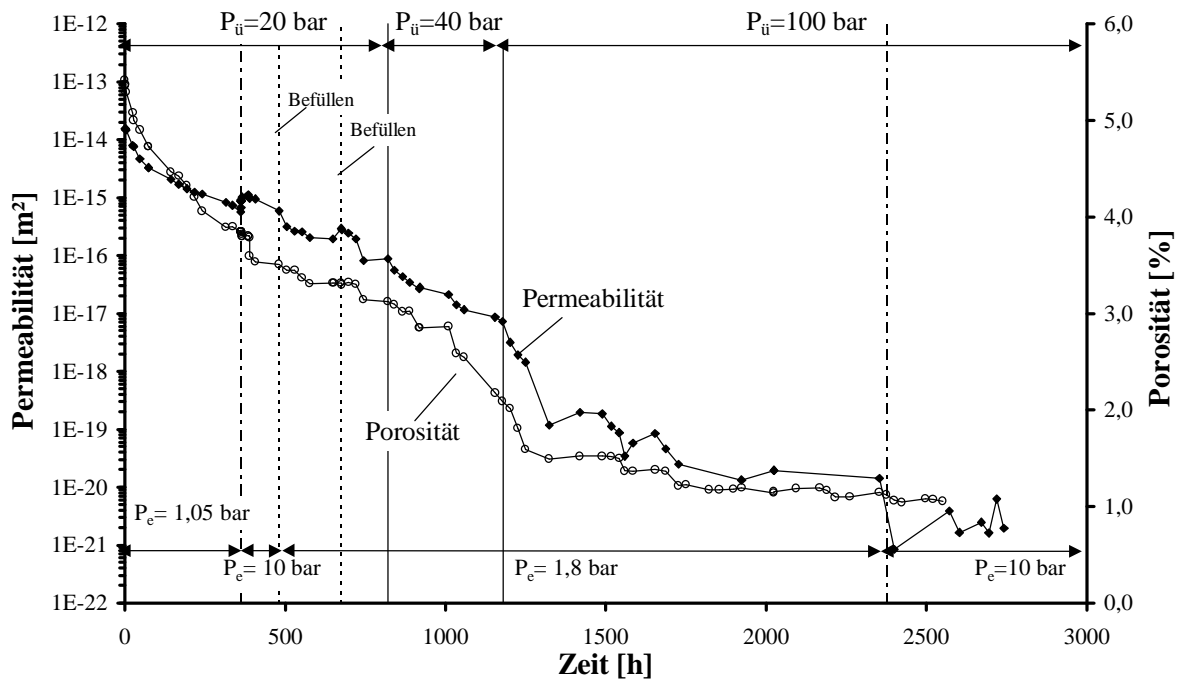
Warum sich bei den Messungen mit Gas als Messfluid eine andere Geradensteigung einstellt als bei den Messungen mit Lauge, kann zur Zeit nur vermutet werden. Wahrscheinlich machen sich hier die unterschiedlichen Kompaktionsmechanismen bemerkbar. Bei den Messungen mit Gas wurden die unterschiedlichen Porositäten durch unterschiedliche Herstellungssparameter (Pressdruck, Temperatur und Dauer) erzielt. Dabei kompaktierten die Proben, indem die Salzkörner brachen oder sich plastisch verformten. Während der Messungen mit Lauge verformen sich die Proben jedoch aufgrund von Umlöseprozessen im Inneren der Proben. Somit stellt sich eine etwas andere Porenstruktur ein. Im Laufe der Messungen nehmen die Unterschiede in der Porenstruktur immer mehr zu und entsprechend werden die Unterschiede in der Permeabilität (bei gleicher Porosität) immer größer.

### **6.3.3 Experimentelle Ermittlung der Porositäts-Permeabilitätsbeziehung von Proben aus A9- Salz**

Die bisher vorgestellten Messergebnisse wurden alle an Proben aus KG- Salz ermittelt, das sich durch seinen geringen Anhydritanteil von einem Prozent auszeichnet. Um den Einfluss der Anhydritkonzentration auf die Entwicklung von Permeabilität und Porosität zu untersuchen, wurden auch Messungen an A9- Salz durchgeführt. Dieses Salz hat einen Anhydritanteil von ca. 3%. Bei den Messungen wurde genauso vorgegangen wie bei den Untersuchungen von Proben aus KG- Salz.

Sowohl der Überlagerungsdruck als auch der Fluideintrittsdruck wurden schrittweise erhöht und Permeabilität und Porosität der Probe bestimmt (siehe Abbildung 6-11).

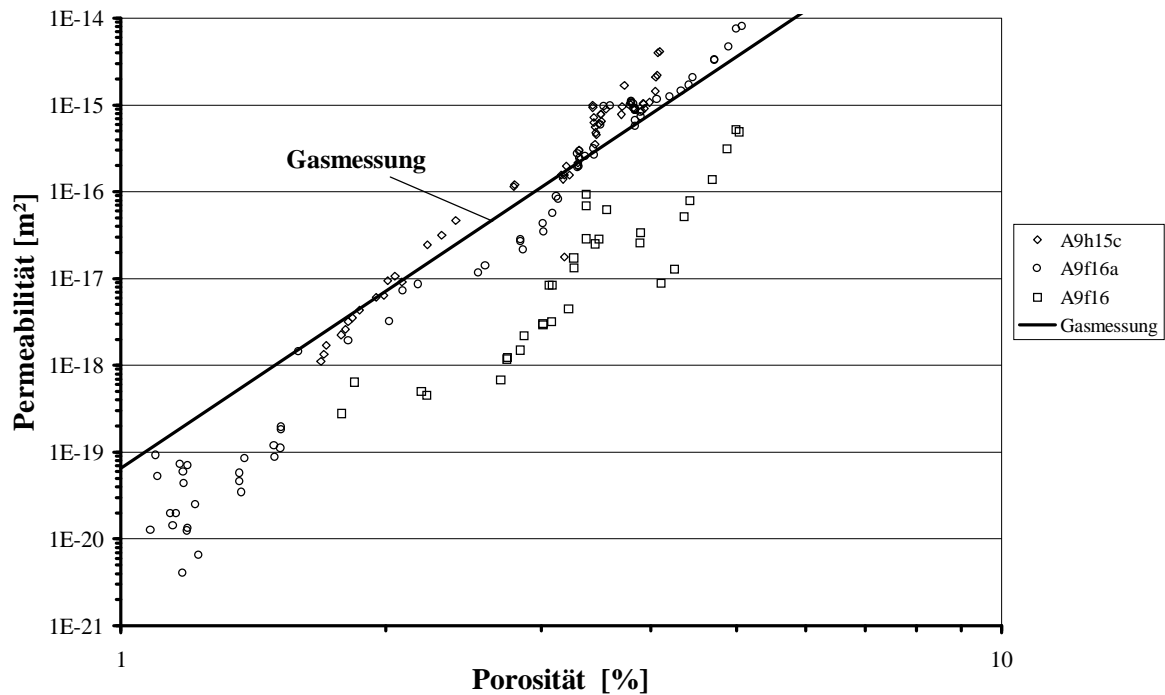
Während der Messungen musste jedoch der Blasenspeicher mehrmals befüllt werden. Dazu wurde das Ventil an der Eintrittsseite der Probe geschlossen, damit sie nicht durch das Befüllen beeinflusst wurde. Die Probe wurde somit für mehrere Stunden nicht durchströmt, der Überlagerungsdruck wurde jedoch konstant gehalten.



**Abbildung 6-11: Zeitliche Änderung von Permeabilität und Porosität; Probe A9f16a**

In Abbildung 6-11 ist der Verlauf von Permeabilität und Porosität über der Zeit dargestellt. Die Ergebnisse ähneln sehr stark den Messungen mit KG- Proben. Sowohl die Porosität als auch die Permeabilität fallen schon bei dem geringen Überlagerungsdruck von 20 bar ab. Die Permeabilität fällt jedoch deutlich langsamer ab als bei den Proben aus KG-Salz, was dazu führte, dass der Blasenspeicher während der Messungen mehrmals befüllt werden musste. Die Permeabilität fiel nicht nur langsamer ab, sondern die Messwerte streuten auch deutlich stärker, was sich an dem etwas verzackten Verlauf der Permeabilitätslinie in Abbildung 6-11 bemerkbar macht. Um den Einfluss des Volumenstroms auf den Permeabilitätsverlauf zu untersuchen, wurde der Eintrittsdruck für ca. 120 Stunden von 1,05 bar auf 10 bar erhöht, was zu einem Anstieg des Volumenstroms um den Faktor 250 führte. Dabei stieg die Permeabilität geringfügig an, um dann wieder stetig abzufallen. Ob dies tatsächlich eine Reaktion der Probe auf die Erhöhung des Eintrittsdruckes ist, ist aufgrund der Streuung der Messwerte schwer zu entscheiden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen, die an KG- Salz ermittelt wurden, hat der Fluideintrittsdruck auf die Permeabilität von Proben aus A9- Salz nur einen sehr geringen Einfluss. Das Porositätsverhalten der A9'-er- Proben entspricht jedoch genau dem der KG-Proben. Auch hier wird der Porositätsabfall nur durch den Kompaktionsdruck beeinflusst und nicht durch die Höhe des Volumenstroms. Es kam jedoch nie zu einer sehr ausgeprägten Entkopplung von Porosität und Permeabilität wie man das bei der Probe KGh4 sehen konnte (siehe Abbildung 6-9).

Zur Ermittlung der Porositäts-Permeabilitätsbeziehung wurde in Abbildung 6-12 die Permeabilität über der Porosität doppeltlogarithmisch aufgetragen.



**Abbildung 6-12: Permeabilität in Abhängigkeit von der Porosität für Proben aus A9-Salz**

Zum Vergleich ist auch hier der mit Stickstoff ermittelte funktionelle Zusammenhang zwischen Permeabilität und Porosität eingezeichnet. Man sieht, dass sich bei den A9er-Proben ein ganz ähnlicher Zusammenhang ergibt wie bei den Messungen mit Stickstoff. Vermutlich wird dies durch die Anhydritkörner verursacht, die wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht an den Umlöseprozessen teilnehmen und auch nicht plastisch fließen. Die Anhydritkörner können vermutlich nicht, bzw. nur durch das Zerbrechen der Körner selbst kompaktiert werden, wodurch sich ihre Stofftransporteigenschaften aber nur geringfügig ändern. Dies wirkt sich scheinbar derart aus, dass sich eine Permeabilitäts-Porositätsbeziehung einstellt, die sehr ähnlich der mit Gasen ermittelten ist. Zur Überprüfung dieser These müssten jedoch weiterführende mikroskopische Untersuchungen angestellt werden (Auf die Problematik solcher Untersuchungen wurde bereits in Kapitel 2.4 eingegangen).

Berechnet man hier, wie bei den Messungen mit Stickstoff, eine Fit-Funktion der Form

$$k = a\varepsilon^b \quad 6-3$$

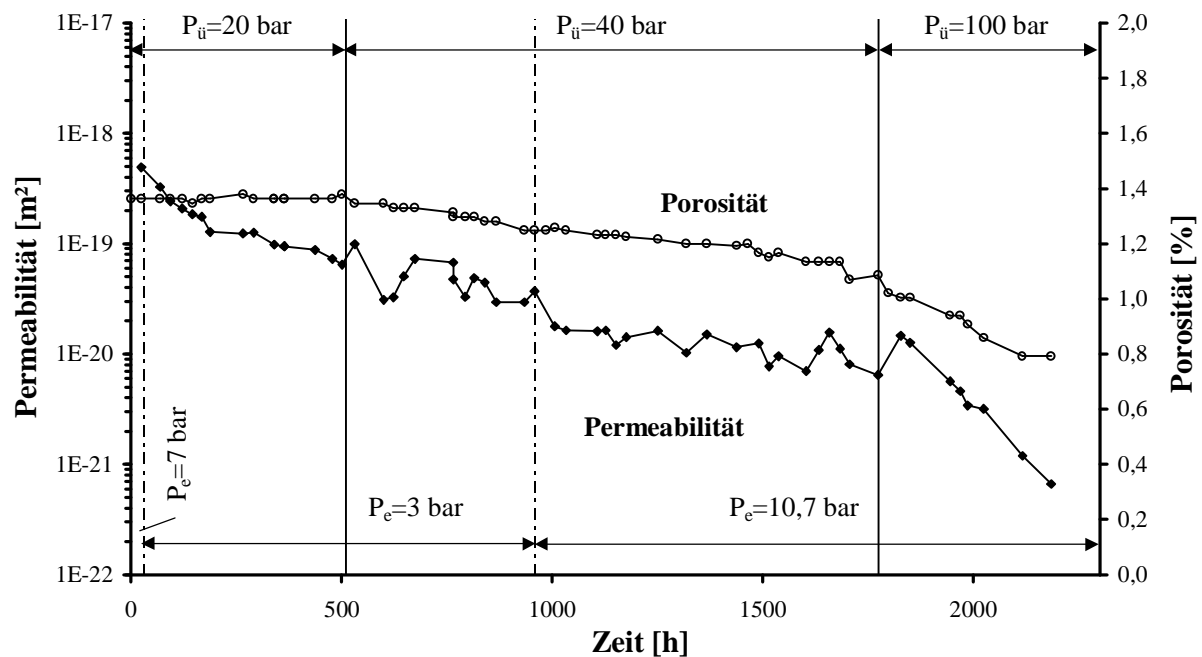
dann liegt  $a$  in dem Bereich zwischen  $1,2 \cdot 10^{-6}$  und  $2,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ , und  $b$  zwischen 7,2 und 8,8. Das bedeutet, die meisten Messpunkte, die mit Lauge ermittelt wurden, liegen noch innerhalb des Streubereichs der Messungen mit Gas.

### 6.3.4 Untersuchungen an Bohrkernen

Um das Permeabilitätsverhalten von gepresstem Salzgrus mit gewachsenem Steinsalz (das als Wirtsgestein für ein mögliches Endlager dienen soll) vergleichen zu können, wurden auch erbohrte Salzkerne vermessen (siehe Kapitel 4.3). Diese wurden ebenfalls zuerst getrocknet und anschließend bei einem Überlagerungsdruck von 200 bar mit Stickstoff vermessen.

Beim Befüllen der Kerne mit Lauge musste jedoch etwas anders vorgegangen werden. Die Anfangspermeabilität der Kerne war so gering, dass es einige Tage gedauert hätte, bis alle Leitungen und der Sinterfilter hinter der Probe mit Lauge gefüllt gewesen wären. Deshalb wurden die Proben, sobald die Lauge die Probeneintrittsseite erreicht hatte, auch von der anderen Seite befüllt. Dadurch, dass die Versuchsanlage und die Proben zuvor evakuiert worden waren, konnte die eingeschlossene Gasmenge minimiert werden. Da die ersten mit Lauge ermittelten Permeabilitätswerte sehr nahe bei den mit Stickstoff ermittelten Werten lagen, kann man davon ausgehen, dass die Proben vollständig befüllt waren.

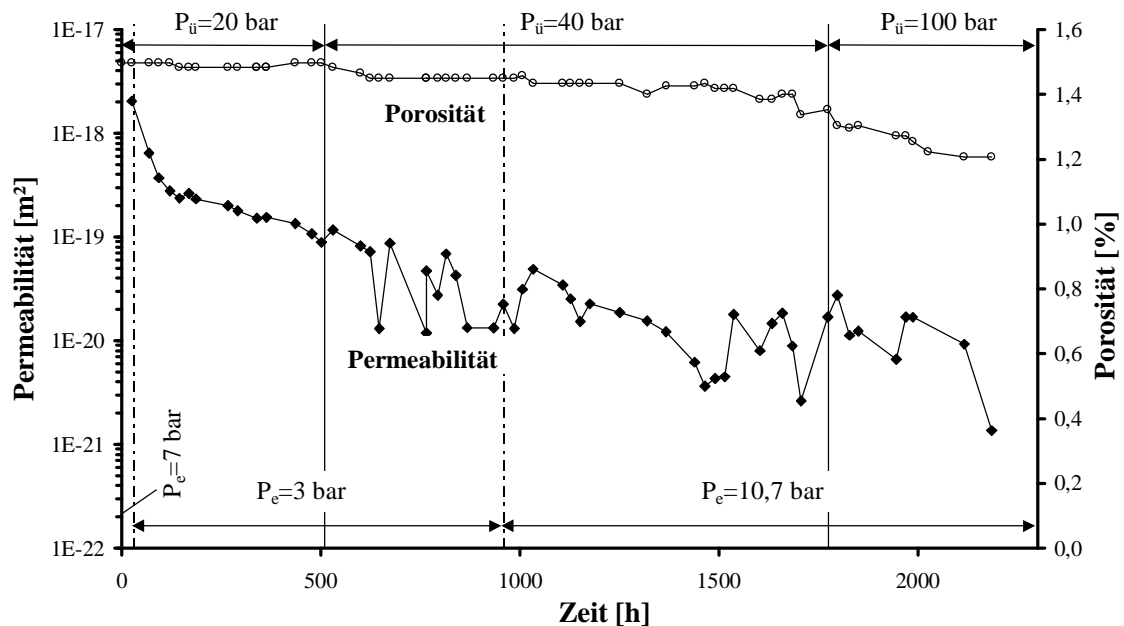
Während der Messungen fiel die Permeabilität der Proben kontinuierlich ab, wobei bei einigen Proben (siehe Abbildung 6-14) die Messwerte unterhalb einer Permeabilität von  $10^{-19} \text{ m}^2$  sehr stark zu schwanken begannen. Die Permeabilität fiel jedoch sehr langsam ab, was mit der sehr geringen Anfangspermeabilität zu begründen ist.



**Abbildung 6-13: Zeitlicher Verlauf von Porosität und Permeabilität des Bohrkerns BK2**

Auch die Porosität der Proben fiel langsamer ab als bei den gepressten Proben, dies ist jedoch bei der geringen Anfangsporosität zwischen 1,4 und 1,6 % nicht verwunderlich. Es zeigte sich jedoch, dass erst bei Überlagerungsdrücken über 20 bar eine Kompaktion der Probe einsetzte. Dies ist ein qualitativer Unterschied zu den Messungen mit gepressten Proben und kann nicht durch die geringe Anfangsporosität begründet werden. Möglicherweise war die Porositätsabnahme aber auch nur so langsam, dass sie mit der verwendeten Messapparatur nicht bestimmt

werden konnte. Eine andere Erklärung könnte aber auch der sehr hohe Anhydritanteil von ca. 20% sein. Das Anhydrit nimmt aufgrund seiner geringen Löslichkeit nicht an den Umlöseprozessen teil und bildet sozusagen ein Stützgerüst für die Probe. Diese Stützwirkung konnte sowohl von Hohenthanner als auch von Förster bereits beobachtet werden /HOH 96/, /FÖR 74/. Wird die Festigkeit dieses Gerüsts überschritten, beginnt die Probe zu kompaktieren. Es wurden jedoch keine weiterführenden Untersuchungen an Bohrkernen angestellt, da der Schwerpunkt der Untersuchungen bei gepressten Proben lag.

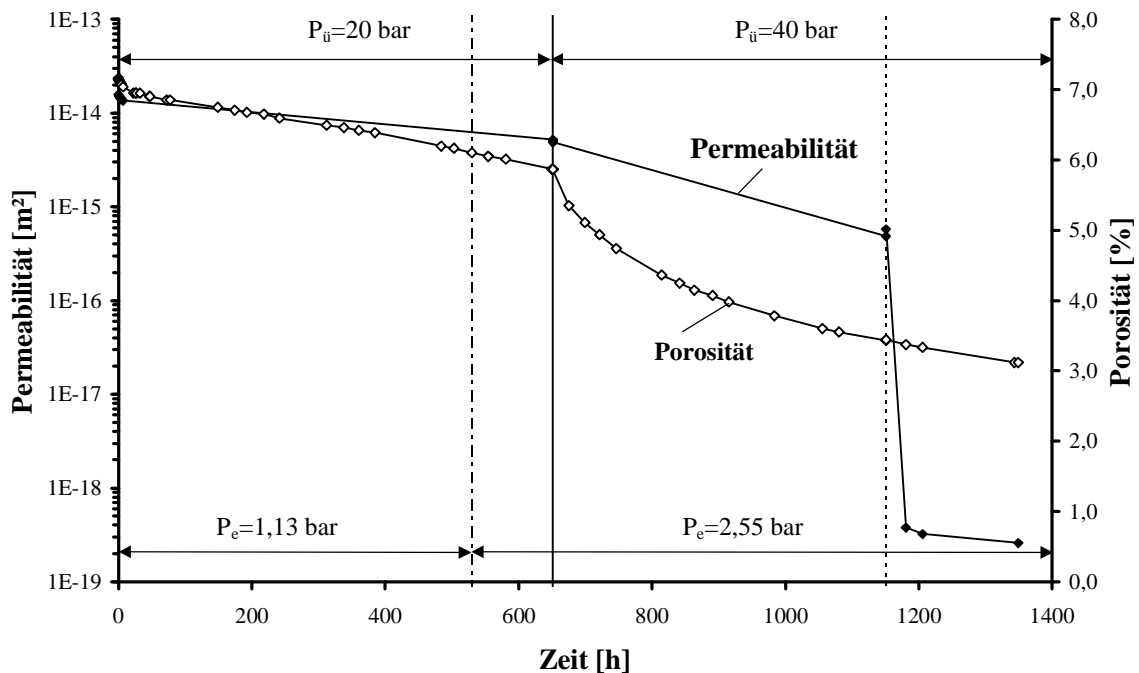


**Abbildung 6-14: Zeitlicher Verlauf von Porosität und Permeabilität des Bohrkerns BK1**

Aufgrund des sehr kleinen Porositätsbereichs der untersuchten Proben und der starken Schwankungen der Permeabilität wurde darauf verzichtet, eine Fit-Funktion für den Zusammenhang zwischen Porosität und Permeabilität herzuleiten.

### 6.3.5 Untersuchungen an nicht permanent durchströmten Proben

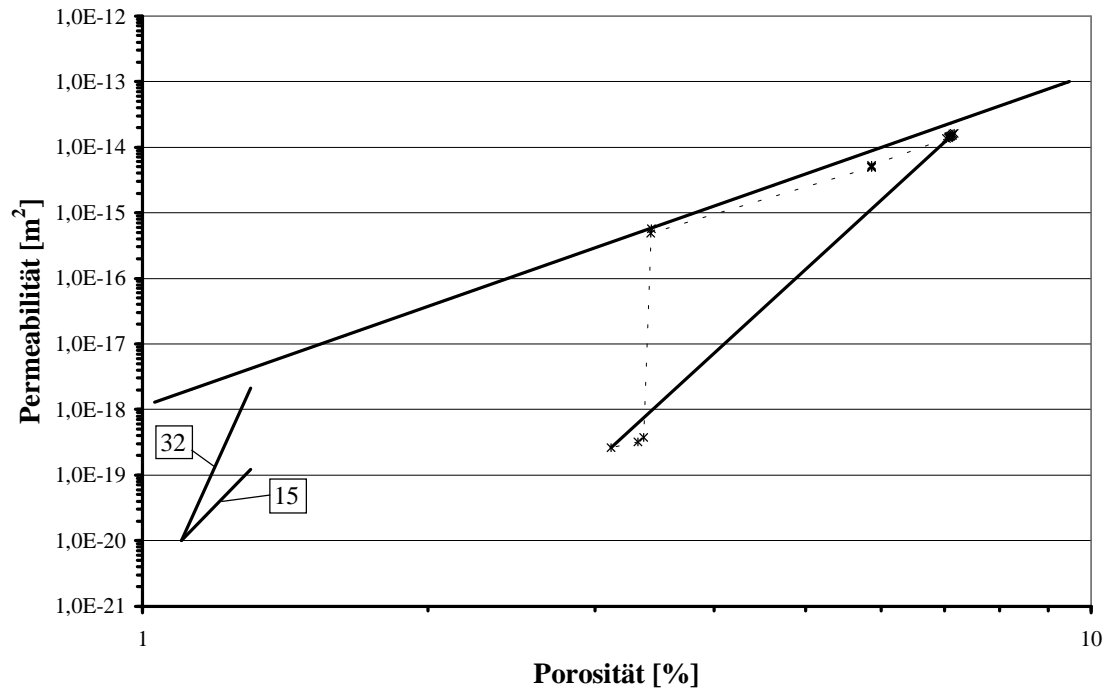
Bei allen bisher vorgestellten Messergebnissen wurden die Proben während der Messungen permanent mit Lauge durchströmt. Dabei wurde festgestellt, dass bei Proben aus KG- Salz der Volumenstrom einen erheblichen Einfluss auf den Abfall der Permeabilität hat, jedoch keinen Einfluss auf die Änderung der Porosität. Um dieses Phänomen noch einmal zu verdeutlichen, wurde die Probe KGf5e nur 6 Stunden lang durchströmt und dann das Ventil an der Austrittsseite verschlossen (siehe Abbildung 6-15). Erst nach 650 Stunden wurde das Ventil für ca. eine Stunde erneut geöffnet um die Permeabilität zu bestimmen. Während der ersten 650 Stunden hatte sich die Permeabilität halbiert, bei vergleichbaren Proben, die permanent durchströmt wurden, fiel in dieser Zeit die Permeabilität um den Faktor 1000. Das Durchströmen der Probe hat also einen sehr großen Einfluss auf die Änderung der Permeabilität. Besonders deutlich wurde das noch einmal, als nach 1150 Stunden das Ventil an der Austrittsseite der Probe geöffnet wurde und bis zum Ende der Messung auch offen blieb (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 6-15). Die Permeabilität fiel innerhalb von 24 Stunden um den Faktor 1500, um dann langsam aber stetig weiter zu fallen. Die Kompaktion der Probe wurde durch das Öffnen des Ventils und somit durch das Durchströmen jedoch nicht beschleunigt. Somit hat sich bei dieser Messung das Ergebnis bestätigt, dass der Volumenstrom einen starken Einfluss auf die Permeabilität hat, aber keinen Einfluss auf die Entwicklung der Porosität.



**Abbildung 6-15: Permeabilität und Porosität der nicht permanent durchströmten Probe KGf5e**

Dieses Verhalten muss sich natürlich auch in der Porositäts-Permeabilitätsbeziehung bemerkbar machen. In Abbildung 6-15 ist die Permeabilität über der Porosität aufgetragen und zum Vergleich noch einmal die mit Gasen ermittelte Porositäts-Permeabilitätsbeziehung eingetragen. Während die Probe nur zur Bestimmung der Permeabilität durchströmt wurde, stellte sich eine Porositäts-Permeabilitätsbeziehung ein, die genau der mit Gas ermittelten entspricht.

Durch das permanente Durchströmen der Probe kam es zu einem sprunghaften Abfall der Permeabilität, während die Porosität im Vergleich dazu fast konstant blieb.



**Abbildung 6-16: Permeabilität in Abhängigkeit von der Porosität; Probe KGf5e**

Verbindet man jedoch in der doppeltlogarithmischen Darstellung den ersten und den letzten Messpunkt durch eine Gerade, so hat die Gerade eine ähnliche Steigung wie die Permeabilitäts-Porositätsbeziehung von permanent durchströmten Proben aus KG-Salz. Der Permeabilitätssprung war also genau so groß, dass der langsame Permeabilitätsabfall, während die Probe nicht durchströmt wurde, wieder aufgeholt wurde. Inwieweit die Größe des Permeabilitätssprungs typisch für KG-Salz ist, kann anhand einer einzelnen Messung noch nicht entschieden werden.

Sowohl die Messungen an A9-Proben als auch die an KG-Proben zeigen jedoch, dass die mit Stickstoff ermittelte Permeabilitäts-Porositätsbeziehung als sinnvolle Oberschranke für die Permeabilität der Proben gegenüber Laugen verwendet werden kann, wenn auch gesagt werden muss, dass gegenüber KG-Proben dies eine sehr konservative Abschätzung darstellt.



#### 6.4 Gesamt-Porosität und zugängliche Porosität der Proben

Eine wesentliche Voraussetzung bei der Herleitung der Theorie zur Kompaktion der Proben ist, dass die Kontaktstellen zwischen den Salzkörnern mit Lauge gefüllt sind. Nur wenn sich Lauge in den Kontaktstellen befindet, kann es zu den beschriebenen Umlöseprozessen kommen. Dies bedeutet, dass zumindest ein Großteil der Hohlräume in den Proben von außen, also über die Stirnseiten, für die Lauge zugänglich sein muss. Wäre das nicht der Fall, dann würden die nicht benetzten Salzkörner sich nicht verformen und wie eine Stützstruktur wirken, die die Kompaktion der Probe verhindert bzw. sehr stark verlangsamt.

Um einen Eindruck von dem zugänglichen Hohlraumanteil der Proben zu gewinnen, wurde von einigen Proben die zugängliche Porosität ( $\epsilon_{\text{zugänglich}}$ ) bestimmt. Dazu wurden die Proben in einen Autoklaven eingebaut, mit Isooctan gefüllt und anschließend im Vakuumschrank getrocknet (siehe Kapitel 5.5). Aus der Abmessung der Probe und der Masse vor und nach dem Trocknen kann man dann sowohl die Gesamt-Porosität ( $\epsilon$ ), wie auch die zugängliche Porosität ( $\epsilon_{\text{zugänglich}}$ ) berechnen.

In Tabelle 6-1 wurde sowohl die Gesamt-Porosität als auch die zugängliche Porosität verschiedener Proben zusammengestellt.

**Tabelle 6-1: Vergleich der zugänglichen und der Gesamt-Porosität**

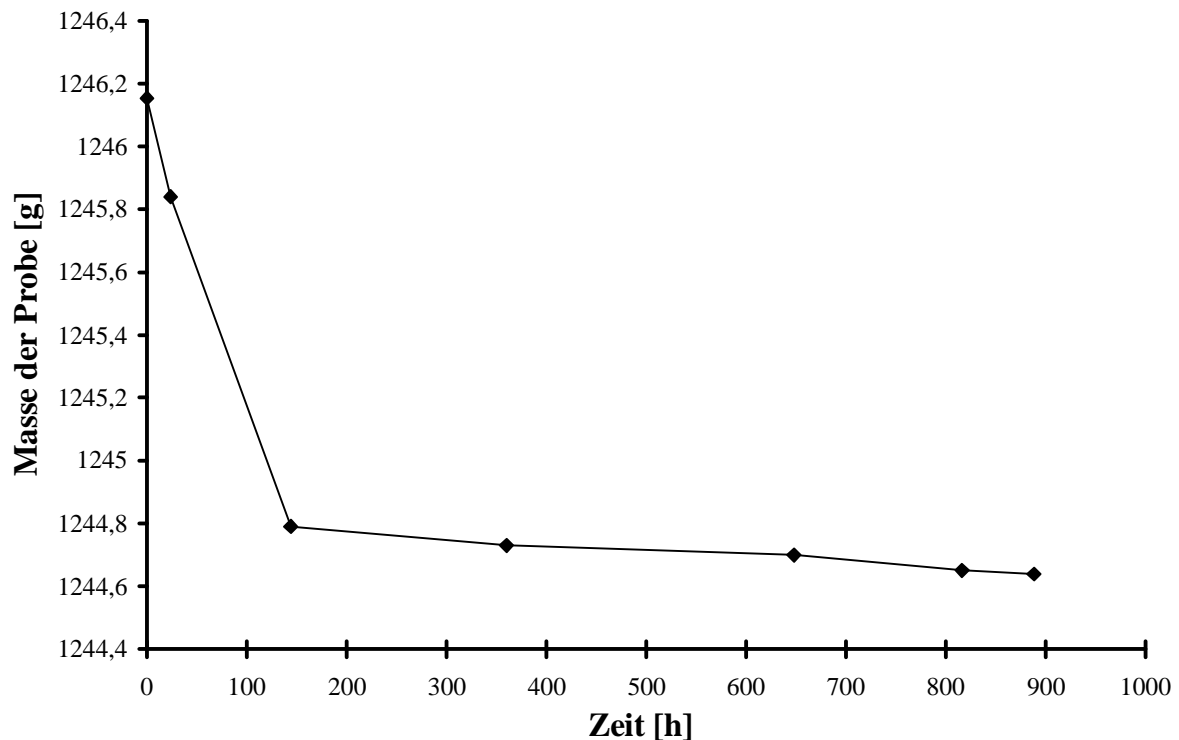
	Einheit	A9h15	A9h15a	A9h15b	A9h15c
<b>Gesamt-Porosität</b>	%	3,14	3,78	3,94	3,64
<b>Zugängliche Porosität</b>	%	2,97	3,43	3,74	3,18
<b>Nicht zugängliche Porosität</b>	%	0,17	0,35	0,19	0,46
<i>zugängliche Porosität</i> <i>Gesamt – Porosität</i>	%	94,50	90,87	95,08	87,26

	Einheit	KGf5d	KGf5e	KGf5f	KGf5g	KGh5a
<b>Gesamt-Porosität</b>	%	6,53	7,25	6,70	6,70	7,03
<b>Zugängliche Porosität</b>	%	5,41	6,36	5,92	5,84	6,22
<b>Nicht zugängliche Porosität</b>	%	1,12	0,90	0,78	0,86	0,81
<i>zugängliche Porosität</i> <i>Gesamt – Porosität</i>	%	82,88	87,60	88,43	87,11	88,48

Wie man sieht, macht die zugängliche Porosität zwischen 82 und 95 % der Gesamt-Porosität aus. Das bedeutet, fast alle Hohlräume der Proben sind über die beiden Stirnseiten zugänglich. Damit kann davon ausgegangen werden, dass fast alle Kontaktstellen mit Lauge gefüllt sind.

In den vorangegangenen Kapiteln wurde immer nur die Kompaktion, also die Änderung der Gesamt-Porosität der Probe, dargestellt. Natürlich ist es auch von Interesse, ob und wie sich

das Verhältnis von zugänglicher Porosität zu Gesamt-Porosität während der Messungen verändert. Dazu wurden die mit Lauge gefüllten Proben nach den Permeabilitätsmessungen gewogen und anschließend im Vakuumschrank getrocknet. Dabei muss beachtet werden, dass sich die Probe während des Trocknens ohne Gummimanschette im Vakuumtrockenschrank befand. Das bedeutet, die Feuchte der Probe konnte nicht nur über die Stirnseiten entweichen, sondern auch über den Umfang der Probe. In Abbildung 6-17 ist der Trocknungsverlauf der Probe KGf3a dargestellt. Die meisten Proben enthielten am Ende der Permeabilitätsmessungen zwischen 2 und 5 g Lauge, was einer Beladung von 2,5 Promille entspricht.



**Abbildung 6-17: Trocknungsverlauf der Probe KGf3a**

Aus der Änderung der Probenmasse lässt sich wieder die zugängliche Porosität berechnen (siehe Kapitel 5.5).

In Tabelle 6-2 ist die Porosität verschiedener Proben vor und nach den Messungen mit Lauge dargestellt. Man sieht, dass die Gesamt-Porosität sehr stark abgenommen hat. Von der Gesamt-Porosität ist nach den Messungen mit Lauge nur noch ein sehr geringer Anteil zugänglich. Vergleicht man nun die zugängliche Porosität der Proben vor der Messung mit Lauge (Tabelle 6-1) und danach (Tabelle 6-2), dann sieht man, dass der nichtzugängliche Anteil der Porosität sogar noch zugenommen hat. Dies bedeutet, dass während der Kompaktion der Proben Lauge eingeschlossen worden sein muss. Wenn diese Lauge tatsächlich keine Verbindung zum Rand der Probe hat, dann kann sie auch nicht durch das Trocknen der intakten Probe entfernt werden. Um zu überprüfen, ob sich nach dem Trocknen der intakten Proben noch Lauge in ihnen befand, wurde ein Teil der Proben gemahlen und das so entstandene Pulver

erneut getrocknet. Tatsächlich war das Pulver noch feucht. Seine Feuchte betrug zwischen 5 und 20 % der Beladung der intakten Probe vor dem Trocknen. Das heißt, ein Teil der Lauge ist während der Kompaktion eingeschlossen worden. Die Hohlräume, die schon vor der Lauge-messung verschlossen waren, blieben auch während der Messung verschlossen und waren bis zum Ende der Messung mit Gas gefüllt. Wenn alle unzugänglichen Hohlräume mit Lauge gefüllt gewesen wären, hätte das Pulver wesentlich feuchter sein müssen.

Leider werden bei der sehr geringen Porosität am Ende der Messung und der großen Masse der Probe die relativen Fehler der Porositätsmessungen recht groß, so dass nur qualitative und keine quantitativen Aussagen möglich sind.

**Tabelle 6-2: Porosität verschiedener Proben vor und nach den Messungen mit Lauge**

	Ein- heit	A9f16	A9f16a	A9h15c	KGF1a	KGF1c
<b>Gesamt-Porosität</b>	%	5,36	5,42	3,64	5,62	4,57
<b>Nach der Messung mit Lauge</b>						
<b>Gesamt-Porosität</b>	%	1,62	1,08	2,68	2,11	2,37
<b>Zugängliche Porosität</b>	%	0,21	0,26	0,51	0,31	0,18
<b>Nicht zugängliche Porosität</b>	%	1,41	0,82	2,16	1,80	2,19
<i>zugängliche Porosität</i> <i>Gesamt – Porosität</i>	%	12,99	24,21	19,14	14,73	7,67

	Ein- heit	KGF2b	KGF3a	KGF5	KGF5d	KGH1a	KGH1b	KGH4
<b>Gesamt-Porosität</b>	%	4,17	2,15	6,79	6,53	4,13	4,44	6,75
<b>Nach der Messung mit Lauge</b>								
<b>Gesamt-Porosität</b>	%	2,12	0,79	2,80	3,87	1,95	1,97	3,09
<b>Zugängliche Porosität</b>	%	0,29	0,24	0,39	2,19	0,27	0,29	1,28
<b>Nicht zugängliche Porosität</b>	%	1,83	0,55	2,41	1,68	1,68	1,68	1,82
<i>zugängliche Porosität</i> <i>Gesamt – Porosität</i>	%	13,84	30,68	14,03	56,71	13,71	14,77	41,28

## 6.5 Kompaktionsgeschwindigkeit während der Messungen mit Lauge als Messfluid

In den folgenden Unterkapiteln werden die Messergebnisse bezüglich der Kompaktionsgeschwindigkeit vorgestellt. Dabei wird in dem ersten Kapitel beschrieben, wie man aus der gemessenen Volumenänderung der Probe die Kompaktionsgeschwindigkeit berechnet. In den darauf folgenden Kapiteln wird der Einfluss der Stauchung und des Kompaktionsdrucks auf die Kompaktionsgeschwindigkeit untersucht.

### 6.5.1 Bestimmung der Kompaktionsgeschwindigkeit

Zur Auswertung der Messungen muss aus der gemessenen Volumenänderung die Kompaktionsgeschwindigkeit ( $\dot{\beta}$ ) berechnet werden. Sie ist definiert als die Geschwindigkeit, mit der sich das Volumen der Probe ändert ( $\dot{V}_{\text{Probe}}$ ), bezogen auf das aktuelle Volumen der Probe ( $V_{\text{Probe}}$ ).

$$\dot{\beta} = -\frac{\dot{V}_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}} \quad 6-4$$

Mit dem in Kapitel 5.4 beschriebenen Versuchsstand wird jedoch nicht direkt die Kompaktionsgeschwindigkeit ( $\dot{\beta}$ ) der Proben bestimmt, sondern die Änderung des Gesamtvolumens der Probe ( $\Delta V_{\text{Probe}}$ ), also die Differenz zwischen dem Probenvolumen am Anfang der Messung ( $V_{\text{Probe},0}$ ) und dem Volumen ( $V_{\text{Probe}}$ ) zum Zeitpunkt ( $t$ ) der Messung ( $\Delta V_{\text{Probe}} = V_{\text{Probe},0} - V_{\text{Probe}}$ ). Das Problem ist nun die Berechnung der Geschwindigkeit, mit der sich das Volumen ändert. Theoretisch lässt sich die Geschwindigkeit durch einen Differenzenquotienten (siehe Gleichung 6-5) annähern. Dazu wird die Differenz der Volumenänderung durch die verstrichene Zeit dividiert.

$$\dot{V}_{\text{Probe}} = \frac{\Delta V_{\text{Probe}}(t_2) - \Delta V_{\text{Probe}}(t_1)}{t_2 - t_1} \quad 6-5$$

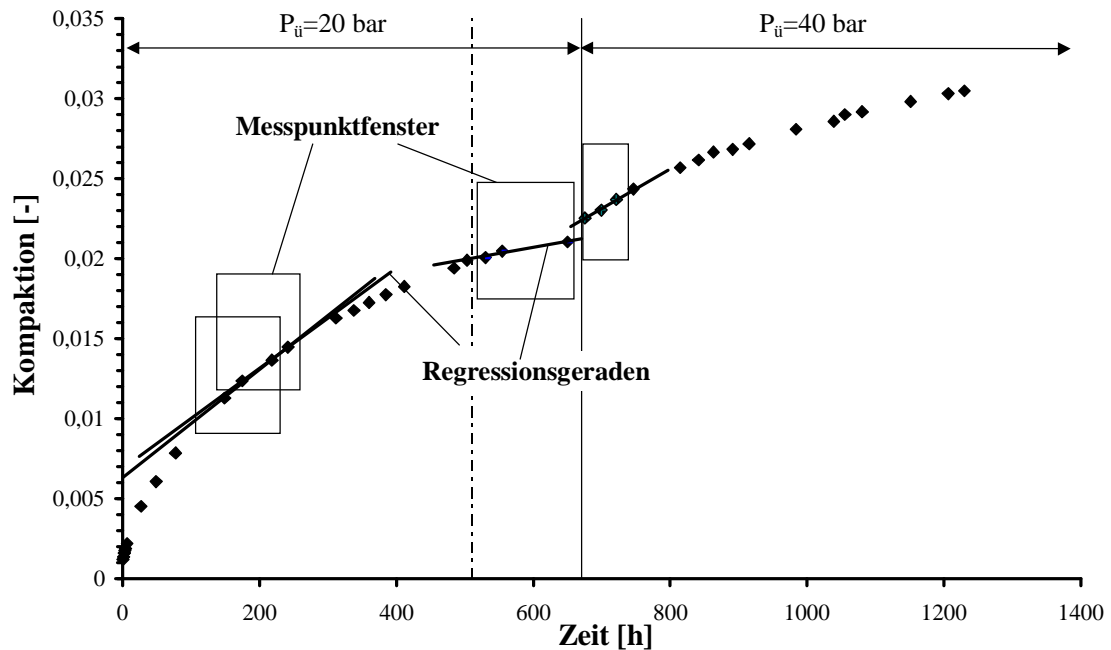
Auf diese Art erhält man jedoch ein sehr unbefriedigendes Ergebnis, da die berechnete Geschwindigkeit sehr stark schwankt. Die Schwankungen rühren daher, dass die Größen  $\Delta V_{\text{Probe}}(t_1)$  bzw.  $\Delta V_{\text{Probe}}(t_2)$  groß sind gegenüber ihrer Differenz ( $\Delta V_{\text{Probe}}(t_1) - \Delta V_{\text{Probe}}(t_2)$ ), was schon bei kleinen relativen Messfehlern in  $\Delta V_{\text{Probe}}(t_1)$  und  $\Delta V_{\text{Probe}}(t_2)$  zu sehr großen relativen Fehlern bei der Differenz ( $\Delta V_{\text{Probe}}(t_1) - \Delta V_{\text{Probe}}(t_2)$ ) führt. Solche Probleme treten immer dann auf, wenn von fehlerbehafteten Messwerten die zeitliche Ableitung gebildet werden soll.

Um dieses Problem abzumildern, wurde hier ein etwas anderes Verfahren gewählt. Aus den Messwerten wird zuerst die Gesamtkompaktion ( $\beta$ ) berechnet, wozu noch keine Ableitung nötig ist.

$$\beta = -\ln \left[ 1 - \frac{\Delta V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe},0}} \right] \quad 6-6$$

Zur Berechnung der Kompaktionsgeschwindigkeit wurde nun nicht der Differenzenquotient der Kompaktion gebildet, sondern es wurde die Steigung einer Regressionsgraden berechnet.

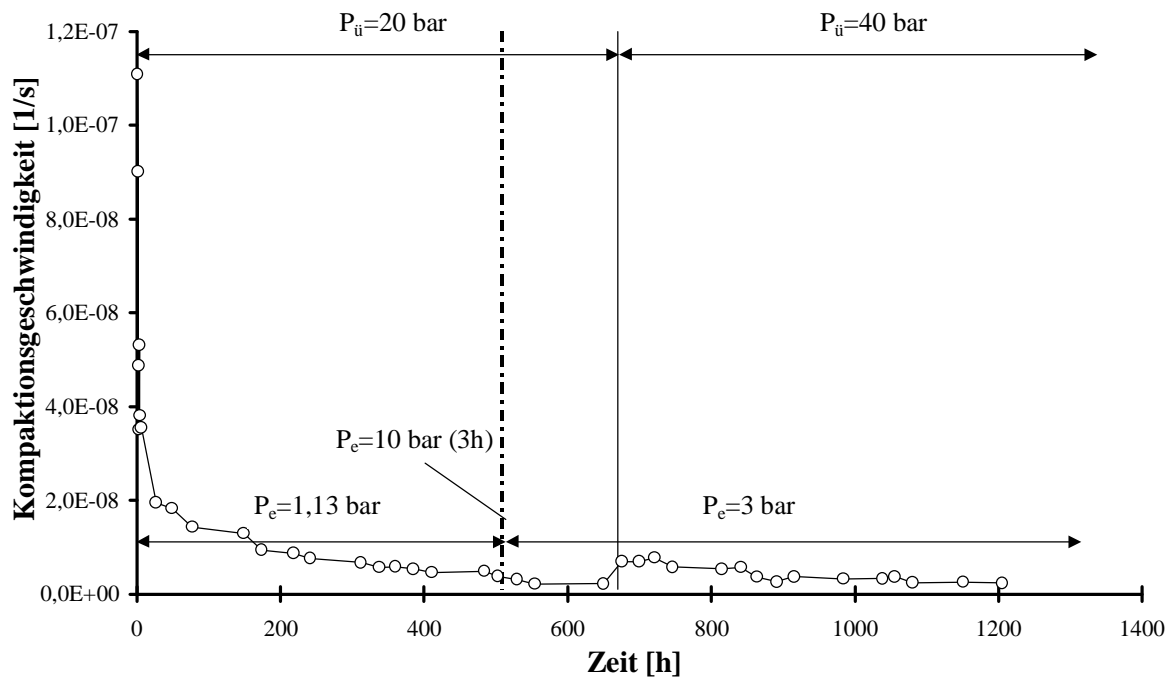
Das bedeutet, um die Kompaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt  $t_n$  zu bestimmen, wurde eine Ausgleichsgerade durch die Messpunkte, die zu den Zeitpunkten  $t_{n-1}$ ,  $t_n$  und  $t_{n+1}$  aufgenommen wurden, gelegt. Bildlich gesprochen wurde ein Fenster über die Messwerte geschoben und für die Werte innerhalb des Fensters eine Regressionsgerade bestimmt (siehe Abbildung 6-18). Die Steigung dieser Geraden entspricht nun der Kompaktionsgeschwindigkeit des Messpunktes, der sich in der Mitte des Fensters befindet. Meist umfasste dieses Fenster drei Messpunkte, bei einigen wenigen Messungen mussten jedoch jeweils fünf Messpunkte verwendet werden, um ein befriedigenden Ergebnis zu erhalten.



**Abbildung 6-18: Berechnung der Kompaktionsgeschwindigkeit am Beispiel der Probe KGf5d**

Die Messpunktfenster wurden jedoch immer so gelegt, dass alle Punkte innerhalb der Fenster bei denselben Randbedingungen aufgenommen wurden. In Abbildung 6-18 ist zur Verdeutlichung das letzte Messpunktfenster vor der Erhöhung des Überlagerungsdruckes eingezeichnet und das erste danach. Die Fenster befinden sich also vollständig im Bereich einer Überlagerungsdruckstufe.

Führt man nun diese Berechnung an jedem Messpunkt durch, dann erhält man den in Abbildung 6-19 dargestellten Verlauf der Kompaktionsgeschwindigkeit.



**Abbildung 6-19: Änderung der Kompaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit; Probe KGf5d**

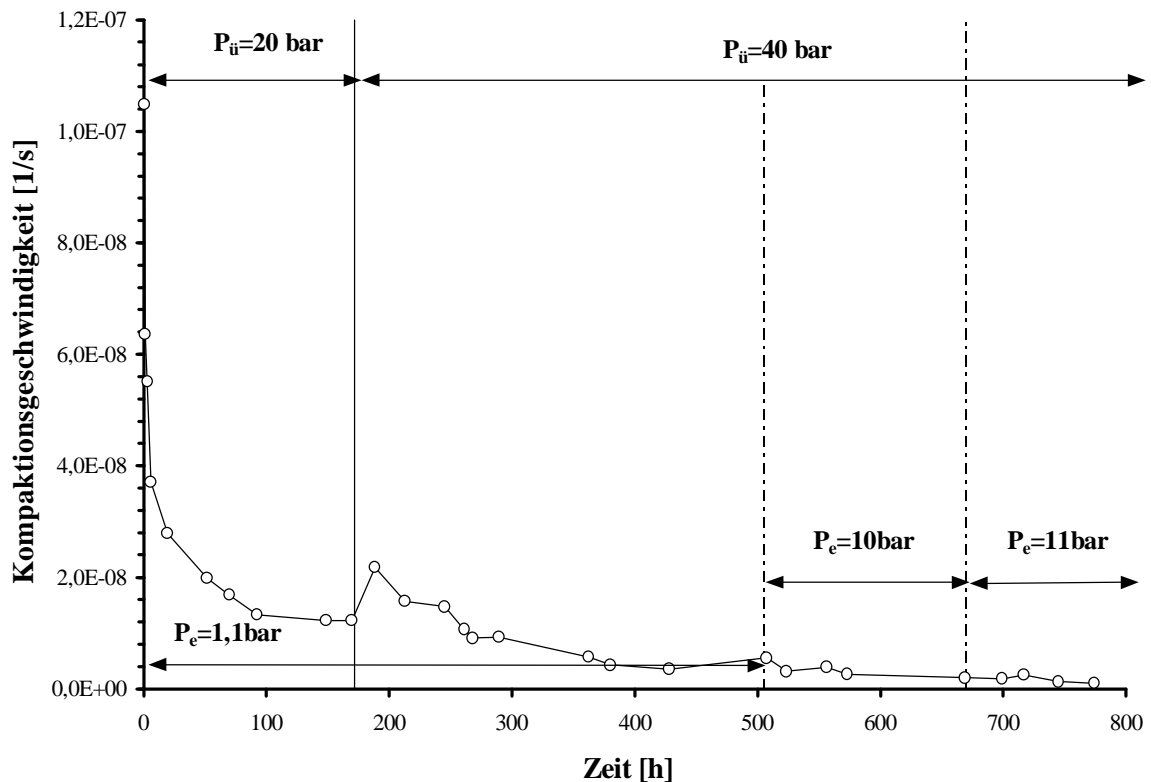
Mit der oben beschriebenen Auswertungsmethode erhält man sehr zufriedenstellende Ergebnisse, bis hinab zu Kompaktionsraten von ca.  $5 \cdot 10^{-9}$  1/s. Um noch wesentlich kleinere Kompaktionsgeschwindigkeiten erfassen zu können, reicht eine verfeinerte Auswertemethode nicht mehr aus, sondern es müsste im Experiment die Volumenänderung mit einer höheren Auflösung (sowohl Zeit als auch Volumenänderung) erfasst werden.

### 6.5.2 Quantifizierung des Einflusses der Randbedingungen auf die Kompaktionsgeschwindigkeit

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Stauchung ( $e_v$ ) und des Kompaktionsdrucks ( $P_k$ ) auf die Kompaktionsgeschwindigkeit dargestellt werden. Ergänzt wird diese Darstellung durch den Versuch den entsprechenden funktionellen Zusammenhang in Form einer Fit-Funktion zu ermitteln.

Des Weiteren soll noch überprüft werden, inwieweit der Stofftransport in dem Kontaktbereich tatsächlich durch die Diffusion bestimmt wird oder ob auch die erzwungene Konvektion einen nennenswerten Beitrag zum Stofftransport leistet (siehe Kapitel 3.5).

Um den zuletzt genannten Punkt zu klären, wurde in Abbildung 6-20 der Verlauf der Kompaktionsgeschwindigkeit über der Zeit aufgetragen. Wie man sieht, fällt die Kompaktionsgeschwindigkeit in den ersten Stunden sehr steil ab, wobei der erste Messwert nach 35 Minuten aufgenommen werden konnte und die Kompaktionsgeschwindigkeit bei  $1,05 \cdot 10^{-7}$  1/s lag. Nach 19 Stunden war sie bereits auf ein Drittel ( $2,8 \cdot 10^{-8}$  1/s) abgefallen. Die Kompaktionsgeschwindigkeit fiel stetig weiter ab und konnte erst durch die Erhöhung des Überlagerungsdruckes von 20 auf 40 bar gesteigert werden. Anschließend fiel sie wieder stetig ab. Die Erhöhung des Eintrittsdruckes von 1,1 auf 10 bar bewirkte keine Steigerung der Kompaktionsgeschwindigkeit, obwohl dadurch der Volumenstrom um den Faktor 90 erhöht wurde. Sie fiel sogar leicht ab, was sich durch die Verringerung des Kompaktionsdruckes ( $P_k$ ) (Differenz zwischen Überlagerungsdruck und mittlerem Fluiddruck) erklären lässt. Alle vermessenen Proben verhielten sich bezüglich des Einflusses des Volumenstroms sehr einheitlich. Bei einigen Proben gab es jedoch Probleme, den schnellen Abfall der Kompaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Messung mit ausreichender zeitlicher Auflösung zu messen.



**Abbildung 6-20: Änderung der Kompaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit; Probe KGf5d**

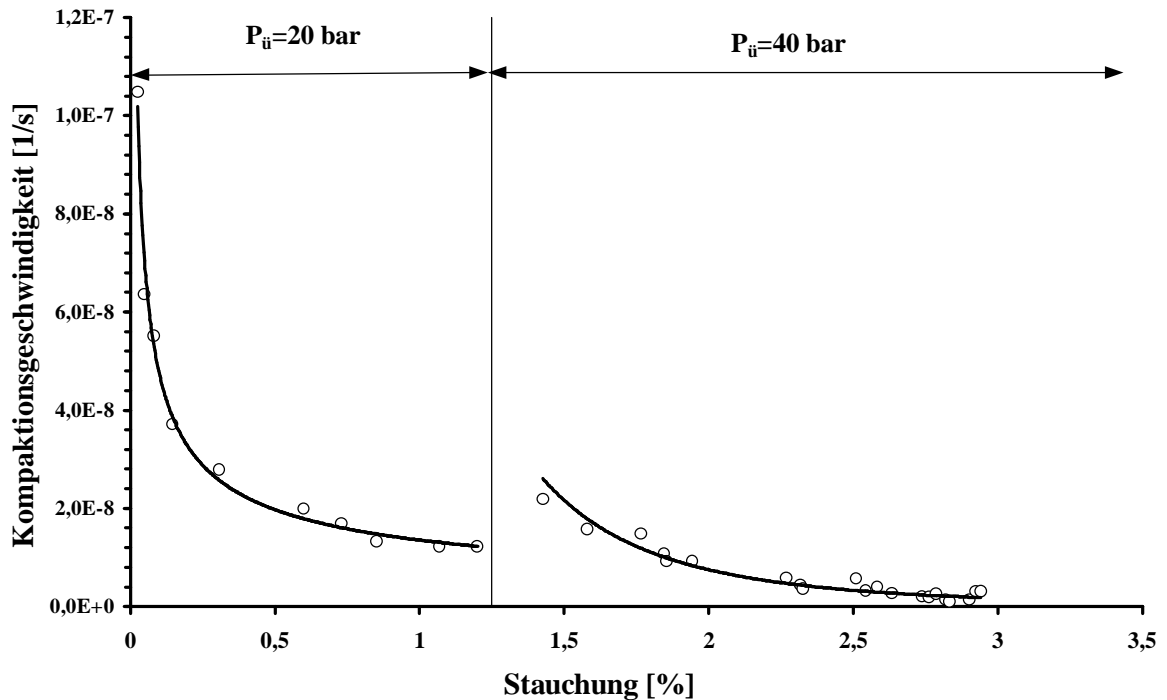
Dass der Volumenstrom durch die Proben keinen Einfluss auf die Kompaktionsgeschwindigkeit hat, ist eine Bestätigung der in Kapitel 3.5 vorgenommenen Abschätzung. In Kapitel 3.5 wurde der Stofftransport im Kontaktbereich zwischen zwei Salzkörnern untersucht und dabei ein Vergleich zwischen dem Stofftransport durch Diffusion und dem durch erzwungene Konvektion angestellt. Dabei zeigte sich, dass bei den kleinen Spalthöhen der Netto-Stoffstrom an Salz im Wesentlichen durch die Diffusion im Spalt verursacht wird. Würde die Konvektion die Diffusion überwiegen, dann müsste die Steigerung des Eintrittsdruckes sich in einem verstärkten Stofftransport bemerkbar machen, der zu einer schnelleren Kompaktion führen würde. Da dies nicht der Fall ist, muss daraus geschlossen werden, dass die Diffusion den Stofftransport bestimmt.

Um den Einfluss der Stauchung auf die Kompaktionsgeschwindigkeit bestimmen zu können wurde in Abbildung 6-21 die Kompaktionsgeschwindigkeit über der Stauchung aufgetragen. Der funktionelle Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen lässt sich bei konstantem Überlagerungsdruck sehr gut durch einen Potenzansatz beschreiben (Gleichung 6-7).

$$\dot{\beta} = \tilde{F} \frac{1}{e_v^n} \quad 6-7$$



Dies wurde bei allen Proben bei der ersten Überlagerungsdruckstufe (20 bar) festgestellt. Bei den meisten Proben war zum Zeitpunkt der Erhöhung des Überlagerungsdruckes die Kompaktionsgeschwindigkeit bereits auf die Größenordnung der Messgenauigkeit abgefallen, so dass der weitere funktionelle Zusammenhang nicht ermittelt werden konnte (siehe Abbildung 6-19). In Abbildung 6-21 ist es jedoch gelungen, für die ersten beiden Druckstufen den Verlauf der Kompaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Innerhalb einer Druckstufe lassen sich die Ergebnisse sehr gut durch die eingezeichneten Potenzfunktionen annähern.



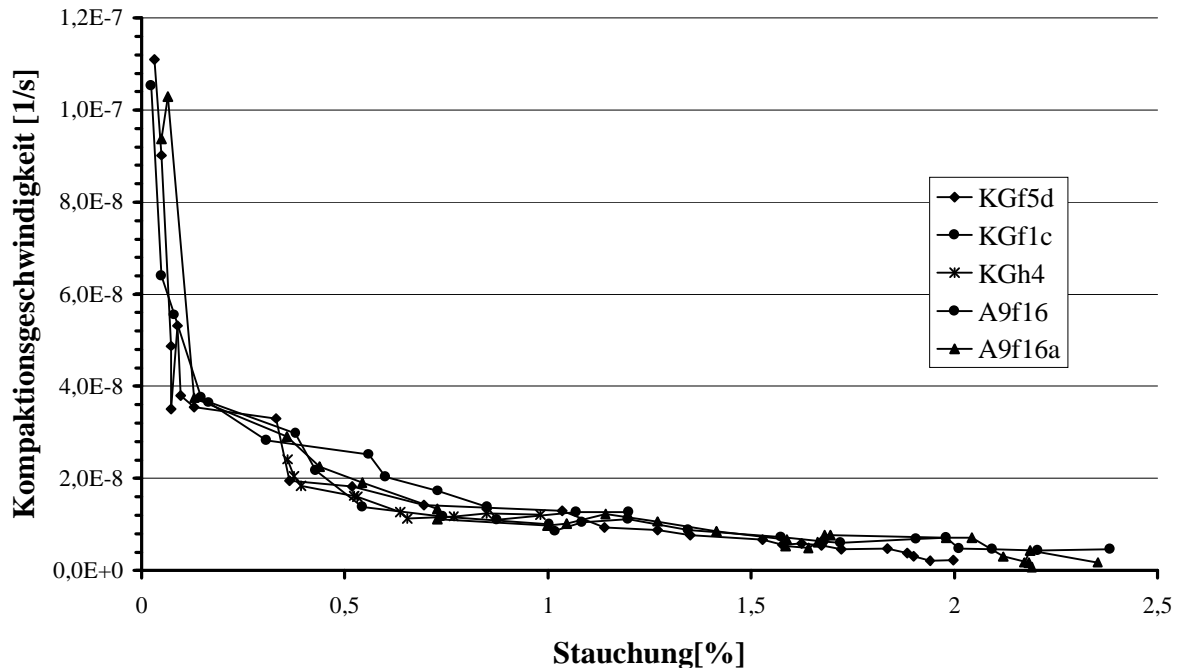
**Abbildung 6-21: Änderung der Kompaktionsgeschwindigkeit mit der Stauchung; Probe KGf1c**

Vergleicht man nun die Kompaktionsgeschwindigkeit von Proben, die aus unterschiedlichen Salzen hergestellt wurden und bei unterschiedlichen Temperaturen gepresst wurden, dann ergibt sich ein sehr einheitliches Bild. In Abbildung 6-22 ist dies deutlich zu sehen, wobei jedoch, aus oben beschriebenen Gründen, nur Werte, die bei einem Überlagerungsdruck von 20 bar ermittelt wurden, dargestellt sind. Wie man sieht, hat weder die Salzart noch die Herstellungstemperatur einen Einfluss auf die Kompaktionsrate. Dieses sehr einheitliche Bild steht eigentlich im Widerspruch zu den uneinheitlichen Ergebnissen der Permeabilitäts-Porositätsbeziehungen. Zum Teil lässt sich dies durch die unterschiedliche Natur der Größen Porosität (bzw. Probenvolumen) und Permeabilität erklären. Während die gesamte Durchlässigkeit der Proben durch eine lokale „Verstopfung“ der Poren drastisch verändert wird, macht sich eine lokale Veränderung der Porosität nur sehr begrenzt in der Gesamt-Porosität bemerkbar.

Nähert man nun alle in Abbildung 6-22 dargestellten Werte mit einer gemeinsamen Potenzfunktion an (Gleichung 6-7), dann kann man den Vorfaktor  $\tilde{F}$  und den Exponenten  $n$

bestimmen. Bei konstantem Überlagerungsdruck von 20 bar ergibt sich für den Vorfaktor ( $\tilde{F}$ ) ein Wert von  $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ 1/s}$  und der Exponent  $n$  ergibt sich zu 0,79.

Anschließend soll nun noch der Einfluss des Kompaktionsdrucks auf die Kompaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Um diesen Sachverhalt experimentell zu klären, ist es nötig, alle Größen konstant zu halten und nur den Kompaktionsdruck zu ändern.



**Abbildung 6-22: Änderung der Kompaktionsgeschwindigkeit mit der Stauchung**

Dies ist jedoch experimentell nicht möglich, da sich während der Kompaktion kontinuierlich die Stauchung der Probe ändert. Der Kompaktionsdruck kann aber, im Vergleich zur Stauchung, sehr schnell geändert werden, so dass es möglich ist, die Kompaktionsgeschwindigkeit der Probe kurz vor und nach der Druckerhöhung zu bestimmen und die Änderung der Stauchung während dieser Zeit zu vernachlässigen. Ein weiteres Problem besteht darin, dass zum Zeitpunkt der Druckerhöhung die Kompaktionsgeschwindigkeit meist schon recht gering war, so dass der relative Messfehler recht groß wurde.

Der Einfluss des Kompaktionsdrucks auf die Kompaktionsgeschwindigkeit soll hier durch den Faktor  $\kappa$  beschrieben werden.  $\kappa$  berechnet sich aus dem Verhältnis der Kompaktionsgeschwindigkeiten vor und nach der Druckerhöhung (Index 1 bzw. 2) dividiert durch das Verhältnis der Kompaktionsdrücke.

$$\kappa = \frac{\dot{\beta}_1}{\dot{\beta}_2} \bigg/ \frac{P_{k,1}}{P_{k,2}} \quad 6-8$$

Das Ergebnis ist Tabelle 6-3 zu entnehmen.

**Tabelle 6-3: Faktor ( $\kappa$ ) für verschiedene Proben und Drucksprünge des Kompaktionsdruckes**

Probe	KGf 5d	KGh 5	KGh 4	KGf 1c	
Drucksprung in $P_{\ddot{u}}$	20-> 40 bar	20-> 40 bar	20-> 40 bar	20-> 40 bar	40 ->150
Faktor $\kappa$	0,66	1,19	1,41	1,14	1,48

Probe	A9h 15c		A9f 16		A9f 16a	
Drucksprung in $P_{\ddot{u}}$	20->40	40->100	20->40	40->100	20->40	40->100
Faktor $\kappa$	0,7	1,66	1,58	0,8	1,45	0,87

Die Werte des Faktors  $\kappa$  schwanken dabei unsystematisch um einen mittleren Wert von 1,2. Dies bedeutet, dass im Mittel der Zusammenhang zwischen den Größen Kompaktionsgeschwindigkeit und Kompaktionsdruck annähernd linear ( $\kappa=1$ ) ist. Im einzelnen schwankt der Faktor jedoch recht stark. Möglicherweise ist dies auf die oben beschriebenen Probleme bei der Bestimmung der Kompaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen. Auf Grund dieser Schwankungen ist auch keine genauere Aussage über den funktionellen Zusammenhang möglich.

## 7 Zusammenfassung

Bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle im Salinar kann ein Laugenzutritt nicht prinzipiell ausgeschlossen werden. Ein Zutritt von Lauge ins Endlager stellt einen Störfall dar, der zur Mobilisierung der eingelagerten Abfälle führen kann und somit die Sicherheit des Endlagers in Frage stellt. Als Wegsamkeiten für die Lauge kommen vor allen Dingen die wiederverfüllten Bereiche eines Endlagers in Frage. Diese Bereiche sind im Allgemeinen mit Salzgrus aufgefüllt, dessen Permeabilität und Porosität aufgrund der Gebirgskonvergenz ständig abnimmt. Permeabilität und Porosität sind die bestimmenden Größen, sowohl zur Beschreibung des Laugenzutrittes als auch für das Auspressen der kontaminierten Lauge aus dem Einlagerungsbereich.

Ziel dieser Arbeit war es, das Permeabilitäts- und Porositätsverhalten des wiederverfüllten Bereichs eines Endlagers gegenüber Flüssigkeiten zu untersuchen, wobei möglichst endlagertypische Bedingungen im Labor simuliert wurden. Dazu gehört, dass der Überlagerungsdruck schrittweise erhöht wurde (20-150 bar) und bei endlagerungstypischen Temperaturen von 40 °C gemessen wurde. Als Messfluide wurden sowohl Stickstoff als auch Isooctan und Salzlösungen verwendet, wobei die Laugen aus dem gleichen Salz hergestellt wurden wie die Proben. Die Verwendung verschiedener Fluide war nötig, um die Reaktionen, die zwischen den Laugen und den Proben stattfanden, zu identifizieren. Dabei zeigte sich, dass in den Proben Umlöseprozesse stattfanden, die zu einem beschleunigten Abfall der Permeabilität und der Porosität führten. Des Weiteren bewirkten diese Umlöseprozesse, dass sich bei der Verwendung von Laugen ganz andere Permeabilitäts-Porositätsbeziehungen ergaben als bei der Verwendung von Stickstoff oder Isooctan.

Die Permeabilitäts-Porositätsbeziehungen hingen sehr stark von der verwendeten Salzart ab. So fiel bei Proben, die nur 1 % Anhydrit besaßen, die Permeabilität wesentlich schneller ab als bei Proben mit einem Anhydritanteil von 3 %.

Die Geschwindigkeit, mit der die Proben kompaktierten, war in diesem Konzentrationsbereich (1 bis 3 %) unabhängig vom Anhydritgehalt. Die Kompaktion wurde durch den Überlagerungsdruck verursacht, der Umlöseprozesse im Inneren der Proben auslöste. Die sich daraus ergebenden Kompaktionsgeschwindigkeiten waren wesentlich höher als dies durch plastisches Fließen der Salzkörner möglich gewesen wäre. Mit Hilfe der irreversiblen Thermodynamik konnte ein physikalisches Modell der Entropieproduktion während der Kompaktion ermittelt werden, wobei das Modell streng genommen nur für idealisierte Proben gilt.

Ein besonderes Problem stellte die Herstellung der Proben dar. In einem Endlager wird das Salz sehr langsam kompaktiert, so dass die Salzkörner genügend Zeit (Größenordnung 100 Jahre) haben, der aufgetragenen Belastung durch plastisches Fließen auszuweichen. Dadurch brechen nur sehr wenige Salzkörner. Das Korngefüge könnte jedoch einen Einfluss auf das Permeabilitäts- und Porositätsverhalten der Proben haben. Um dies zu untersuchen, mussten sowohl Proben hergestellt werden, die brucharm vorkompaktiert wurden, als auch solche, die viele Brüche besaßen. Durch Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C mit recht kurzen Presszeiten Proben hergestellt werden konnten, die nur sehr wenige Brüche besaßen. Die bruchbehafteten Proben wurden bei Raumtemperatur hergestellt. Wie sich während der Experimente zeigte, hatte jedoch die Herstellungsart (heiß/kalt) nur einen sehr geringen Einfluss auf das Verhalten der Proben.

Zusätzlich wurden Bohrkerne vermessen. Die Kerne wurden aus dem gewachsenen Steinsalz erbohrt, denn Bohrungen an den wiederverfüllten Bereichen eines Endlager sind nicht möglich, da die wiederfüllten Bereiche noch recht jung sind und die Kompaktion nicht ausreichend weit fortgeschritten ist.

In weiterführenden Untersuchungen wäre es erstrebenswert, den Einfluss der Temperatur zu untersuchen, denn direkt an den wärmeentwickelnden, hochradioaktiven Abfallgebinden herrschen Temperaturen von bis zu 200 °C. Wie sich dies auf Permeabilitäts- und Porositätsverhalten des Steinsalzes auswirkt, ist zu Zeit noch unbekannt. Des Weiteren sollten die bisherigen Untersuchungen an gepressten Proben durch Untersuchungen an Einzelkörnern ergänzt werden, um zu einem vertieften Verständnis der Umlöseprozesse zu gelangen.

---

---

**Literaturverzeichnis**

- /ALE 73/     Alekseenko, N. N., Volobuev, P.V., Suetin, P.E.:  
              „*Diffusion and Solubility of Hydrogen and Deuterium in NaCl Salt*“,  
              Sov. Phys. Solid State, Vol. 15, No. 3, S. 589-590 September 1973
- /BIR 60/     Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N.:  
              „*Transport Phenomena*“,  
              John Wiley & Sons, New York, 1976
- /BOR 92/     Borgmeier, Michael:  
              „*Untersuchung zum belastungsabhängigen Durchlässigkeitsverhalten von  
Steinsalz für Gase unter besonderer Berücksichtigung der Porenraumbela-  
dung.*“,  
              Dissertation, Fakultät für Hüttenwesen und Maschinenwesen der TU Claus-  
              thal, 1992
- /BOS 81/     Bosworth, William:  
              „*Strain Induced Preferential Dissolution of Halite*“,  
              Tectonophysics, 78 (1981), S. 509-525
- /DAR 56/     Darcy, H.:  
              „*Les fontaines publiques de la ville de Dijon*“,  
              Paris-Dalment, 1856
- /DOY 88/     Doyen., Philippe M.:  
              „*Permeability, Conductivity and Pore Geometry of Sandstone*“,  
              Journal of Geophysical Research, 93 (1988), S. 7729-7740
- /EHR 84/     Ehrlich, R., Kennedy, S., Crabtree, S. J. and Cannon, R. L.:  
              „*Petrographic Image Analysis, I, Analysis of Reservoir Pore Complexes*“,  
              J. Sediment Petrol., 54, S. 1365-1378, 1984
- /ENÜ 60/     Enüstün B.V., Turkevich J.:  
              „*Solubility of Fine Particles of Strontium Sulfate*“,  
              Journal of the American Chemical Society, S. 4502-4509, 1960
- /FEI 96/     Fein, Eckhard, Müller, Ingo:  
              „*Ableitung einer Permeabilitäts- Porositätsrelation für Salzgrus und  
Dammbaumaterialien*“,  
              Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit mbH (GRS), Braunschweig,  
              September 96
-

- /FÖR 74/ Förster, S.:  
„Durchlässigkeits- und Rissbildungsuntersuchungen zum Nachweis der Dichtigkeit von Salzkavernen“,  
Neue Bergbautechnik, 4, 1974, S. 278- 283
- /FRÖ 95/ Fröhlich, H., Hohenthanner, C., Förster, S.:  
„Bestimmung des Diffusions- und Permeationsverhaltens von Wasserstoff in Steinsalz und kompaktiertem Salzgrus“,  
Battelle Ingenieurtechnik GmbH, Eschborn, Förderzeichen: 02E8492/3, 1995
- /FRÖ 99/ Fröhlich, H., Conen, O. Bruck, J. V.:  
„Durchlässigkeit von Steinsalzversatz gegenüber Laugen unter Berücksichtigung von zeitlich veränderlichen Überlagerungsdrücken und Lösungsvermögen“,  
Im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie,  
Förderkennzeichen: 02E 8876 und 02E 8886, 1999
- /GEG 91/ Geguzin, Ya. E., Kruzhanov, V. S.:  
„Growth and Dissolution as Studied by Liquid Inclusion Migration“,  
Growth of Crystal, Vol. 17, S. 107-116, 1991
- /GLO 91/ Gloyna, E., Reynolds, T.:  
„Permeability Measurements of Rock Salt“,  
Journal of Geophysical Research, 66, S. 3913-3921, 1991
- /GME 56/ Gemlin, Leopold:  
„Gemlins Handbuch der anorganischen Chemie“,  
Verlag Chemie, Weinheim, 1956
- /HAA 63/ Haase, R.:  
„Thermodynamik der irreversiblen Prozesse“,  
Fortschritte der physikalischen Chemie, Dr. Dietrich Steinkopf, Verlag Darmstadt, 1963
- /HÄF 85/ Häfner, F., Lautenbacher, M., Bamberg, F.:  
„Physikalische Eigenschaften von Grund- und mineralisiertem Grundwasser, von Erdöl und Erdgas, geophysikalische Erkundung“,  
Geohydrodynamische Erkundung von Erdöl-, Erdgas- und Grundwasserlagerstätten, 26 /1985, Wissenschaftlicher-Technischer Informationsdienst
- /HEI 95/ Heidug, Wolfgang K.:  
„Intergranular Solid-Fluid Phase Transformation under Stress: The Effect of Surface Forces“,  
Journal of Geophysical Research, Vol. 100, NO. B4, S. 5931-5940, April 10, 1995
-

- 
- /HER 95/ Herbert, Hans-Jürgen:  
„Zur Geochemie und geochemischen Modellierung hochsaliner Lösungen“,  
Braunschweig, Dezember 1995
- /HIC 91/ Hickman, Stephen H., Evans, Brain:  
„Experimental Pressure Solution in Halite: The Effect of Grain Interface  
Boundary Structure“,  
Journal of the Geological Society, London, Vol. 148, 1991
- /HIC 92/ Hickman, Stephen H., Evans, Brain:  
„Growth of Grain Contacts in Halite by Solution-Transfer: Implication for  
Diagenesis, Lithification, and Strength Recovery“,  
Fault mechanics and Transport Properties of Rocks, ACADEMIC PRESS,  
ISBN 0-12-243780-2, 1992
- /HIC 94/ Hickman, Stephen H., Evans, Brain:  
„The Kinetics of Pressure Solution at Halite-Silica Interfaces and Inter-  
granular Clay Films“,  
Red Book Conference on the Mechanical Involvement of Fluids in Faulting,  
S. 540-575, 1993, 1994
- /HOH 96/ Hohenthanner, Claus-Rupert:  
„Bestimmung des Diffusions- und Permeationsverhaltens von Wasserstoff in  
Steinsalz und Kompaktiertem Salzgrus“,  
Dissertation, Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik und Heizungstechnik  
der Hochschule Darmstadt
- /HUN 94/ Hunsche, Udo, Schulze, Otto:  
„Das Kriechverhalten von Steinsalz“,  
Kali und Steinsalz, Band 11, Heft 8/9, S. 238-255, 1991
- /JOC 81/ Jocker, N.:  
„Untersuchungen zu Art und Menge des im Steinsalz des Zechsteins enthal-  
tenen Wasser, sowie dessen Freisetzung und Migration im Temperaturfeld  
endgelagerter radioaktiver Abfälle.“,  
Diss. Technische Universität Clausthal, 1981
- /KAS 88/ Kast, Werner:  
„Adsorption aus der Gasphase“,  
VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-527-26719-0, 1988
- /KES 81/ Kestin, Joseph, Ezzat H, Correia, Robert J.:  
„Tables of the Dynamic and Kinematic Viscosity of Aqueous NaCl Solutions  
in the Temperature Range 20-150 °C and the Pressure Range 0,1-35 MPa“,  
Journal of Physical and Chemical Reference Data, Volume 10, 1981
-



- /KIR 73/ Kirkpatrick, S.:  
„*Percolation and Conduction*“,  
Rev. Mod. Phys., 45, S. 574-588, 1973
- /KLI 41/ Klinkenberg, L.J.:  
„*The Permeability of Porous Media to Liquids and Gases*“,  
Drilling and Production Practice, S. 200-213, 1941
- /KOP 84/ Koplik, J., Lin, Vermette, M.:  
„*Conductivity and Permeability from Microgeometry*“,  
J. App. Phys., 56, 3127-3131, 1984
- /KRI 92/ Krischer, O., Kast, W.:  
„*Trocknungstechnik*“,  
Band 1, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1992
- /KRU 98/ Kruzhanov, Vladislav, Stöckerhert, Bernd:  
„*On the Kinetics of Elementary of Pressure Solution*“,  
Pure and Applied Geophysics, 152 (1998) S. 667-683
- /LEH 85/ Lehner, F.K., Bataille J.:  
„*No equilibrium Thermodynamics of Pressure Solution*“,  
PAGEOPH, Vol.122, S. 52-85
- /LEH 90/ Lehner, Florian K.:  
„*Thermodynamics of Rock Deformation by Pressure Solution*“,  
Deformation Process in Minerals, Ceramics and Rocks, Chapter Eleven ISBN  
0-04-445088-5 S296-333
- /LEH 94/ Lehner, Florian K.:  
„*A Model of Intergranular Pressure Solution in open Systems*“,  
Tectonophysics, 245 (1995), S. 153- 170
- /LOR 89/ Lorimer, J. W.:  
„*Alkali Metal and Ammonium Chlorides in Water and Heavy Water (Binary  
Systems)*“,  
Solubility data series, Volume 47, International union of pure and applied  
chemistry, 1989
- /MEI 59/ Meixner, Josef:  
„*Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*“,  
Handbuch der Physik, Band III/2, S. Flügge, Springer-Verlag, 1959
- /MÜL 99/ Müller, Ingo, BIRTHLER, Heinz, Fein, Eckerhart:  
„*Ableitung von Permeabilitäts- Porositätsrelationen für Salzgrus*“,  
Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-148,  
ISBN3-931995-10-0, 1999
-

- /PAP 98/ Papp, R.:  
„*Untersuchung unterschiedlicher Endlagerwirtsgesteine*“,  
atw, 43. Jg. Heft 4 S249-255, 1998
- /PEA 91/ Peach, Jolin Jack:  
„*Influence of Deformation on the Fluid Transport Properties of Salt Rocks*“,  
Diss. Utrecht: Instituut voor Aardwetenschappen der Rijksuniversiteit  
Utrecht, ISBN 90-71577-31-7
- /POL 96/ Poley, A.D.:  
„*Improvements of Spiers Model for Compaction Creep of Crushed Rock Salt*“,  
ECN-R, 96-009 UB/TIB Hannover S. 1-19, 1996
- /RAR 79/ Rard, Joseph A., Miller, Donald G.:  
„*The Mutual Diffusion Coefficients of NaCl-H<sub>2</sub>O and CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C from Rayleigh Interferometry*“,  
Journal of Solution Chemistry, Vol. 8, No. 10, 1979
- /RUT 83/ Rutter, H. E.:  
“ *Pressure Solution in Nature, Theory and Experiment* ”  
J. geol. Soc. London, Vol. 140, S. 725-740, 1983
- /SAH 95/ Muhamed, Sahimi:  
„*Flow and Transport in Porous Media an Fraktured Rock.*“,  
VCH Verlag 1995, ISBN 3-527-292260-8
- /SCH 72/ Sheidegger, Adrian E.:  
„*The Physics of Flow Through Porous Media*“,  
University of Toronto Press, Third edition, 1972
- /SCH 90/ Schwibach, J.:  
„*Zur Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle*“,  
Atomwirtschaft, S. 24-32, 1990
- /SIL 76/ Silvester, Leonard F., Pitzer, Kenneth S.:  
„*Thermodynamics of Geothermal Brines I. Thermodynamic Properties of Vapour Saturated NaCl (aq.) solutions from 0-300° C*“,  
Department of chemistry and Lawrence Berkeley laboratory, University of California, 1976
- /SIM 81/ Simon, B.:  
„*Dissolution Rates of NaCl and KCl in Aqueous Solution.*“,  
Journal of Crystal Growth, 52 (1981), S. 789-794
-

- 
- /SPI 90/ Spiers, C.J., Schutjens, P. M. T. M.:  
„*Desification of Crystalline Aggregates by Fluid-Phase Diffusional Creep*”,  
Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics, Chapter Twelve, ISBN  
0-903317-58-3, S. 334-353
- /SPU 89/ Spurk, Joseph:  
„*Strömungslehre, Einführung in die Theorie der Strömungen*”,  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1989
- /STE 98/ Stephan, K., Mayinger, F.:  
„*Thermodynamik, Einstoffsysteme*”,  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998, ISBN 3-540-64250-1
- /STE 92/ Stephan, K., Mayinger, F.:  
„*Thermodynamik, Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen*”,  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1992
- /STA 95/ Stauffer, Dietrich, Aharony, Amon:  
„*Perkolationstheorie eine Einführung*”,  
VCH Verlag, ISBN 3-527-29334-5, 1995
- /STÜ 96/ Stührenberg, Dieter, Zhang, Chunliang:  
„*Kompaktionsverhalten von trockenem Salzgrus*”,  
Kali und Steinsalz, Band 12, Heft 3, S. 103-111, 1996
- /TAD 85/ Tada, R., Siever, R.:  
„*Experimental Knife- Edge Pressure Solution of Halite*”,  
Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, S. 29-36, 1986
- /URA 83/ Urai, Janos L.:  
„*Deformation of Wet Salt Rocks*”,  
Utrecht, 1983
- /ZER 85/ Zemaitis, Joseph Jr., Clark, Daniel M., Rafal Marshall:  
„*Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*”,  
Dipper, AICHE, NSRDS, 1985
-

# Anhang

## A1 Weitere Messergebnisse

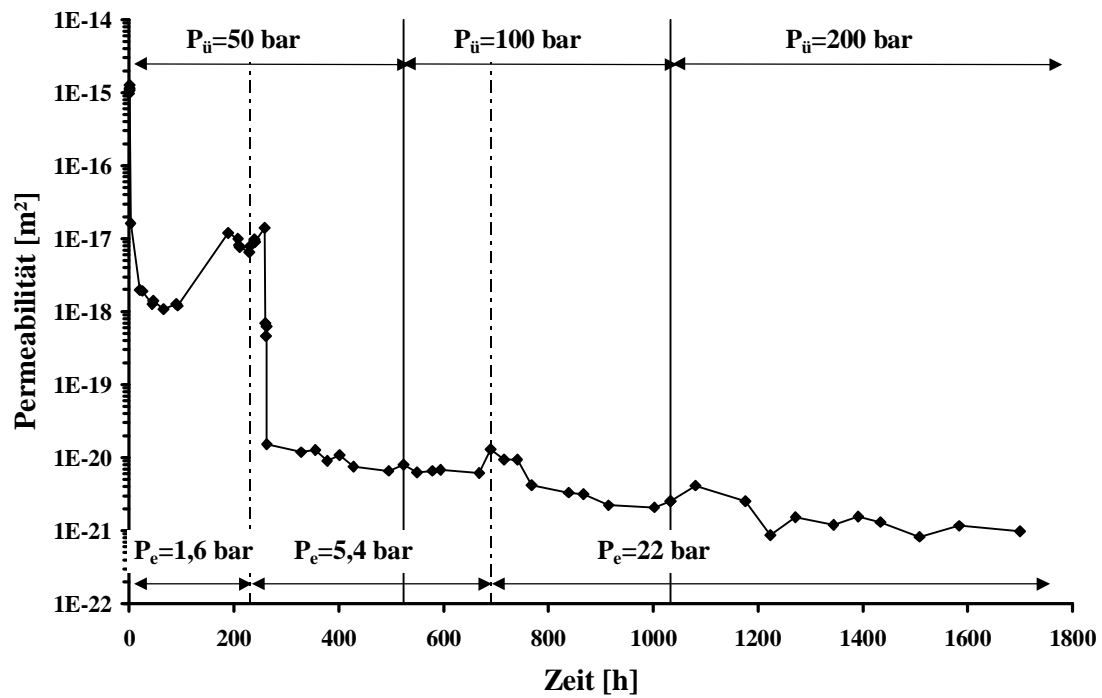


Abbildung A- 1: Zeitliche Änderung von Permeabilität und Porosität; Probe KGf1a

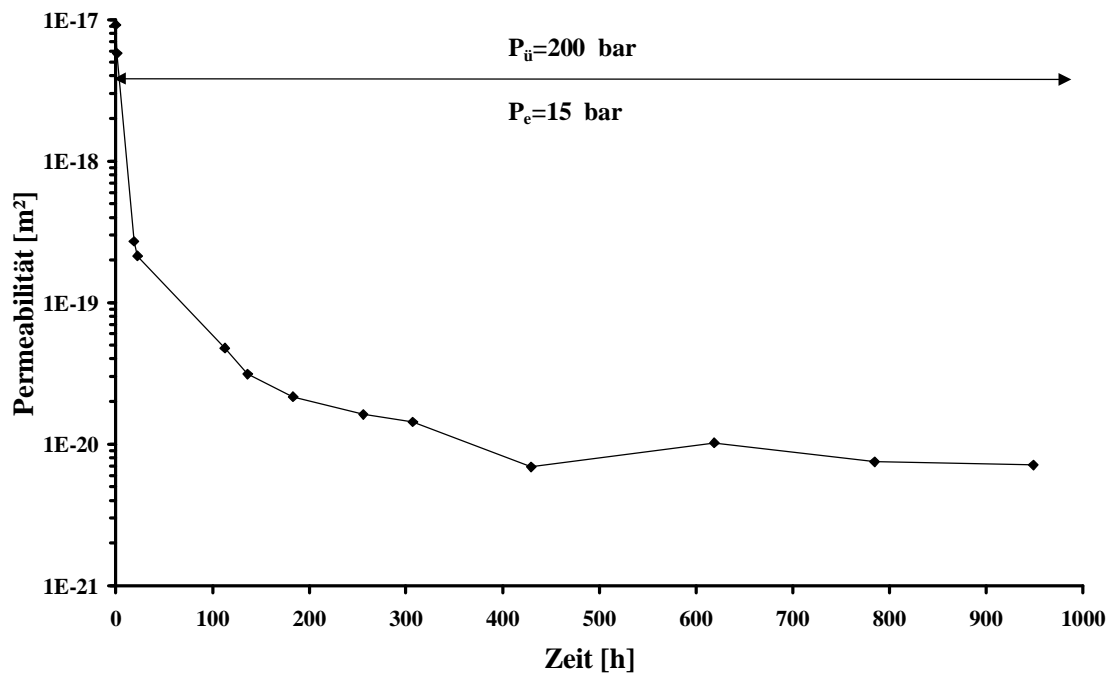


Abbildung A- 2: Zeitliche Änderung von Permeabilität; Probe KGf2b

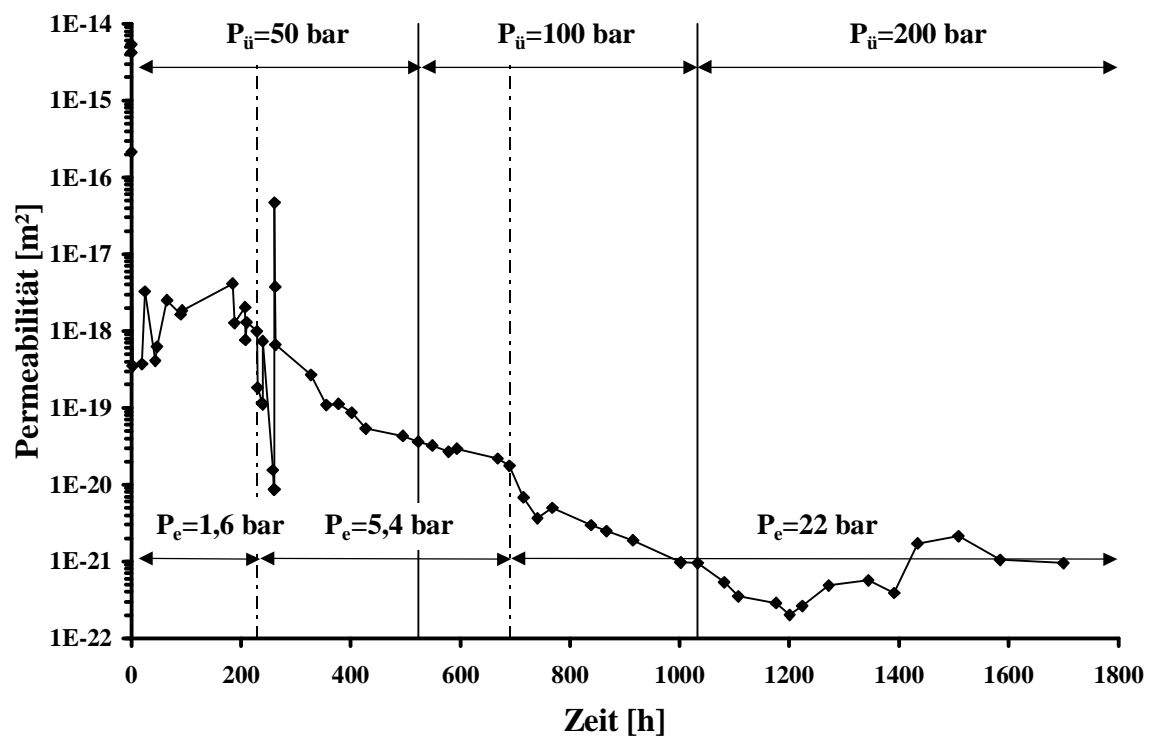


Abbildung A- 3: Zeitliche Änderung von Permeabilität; Probe KGf5

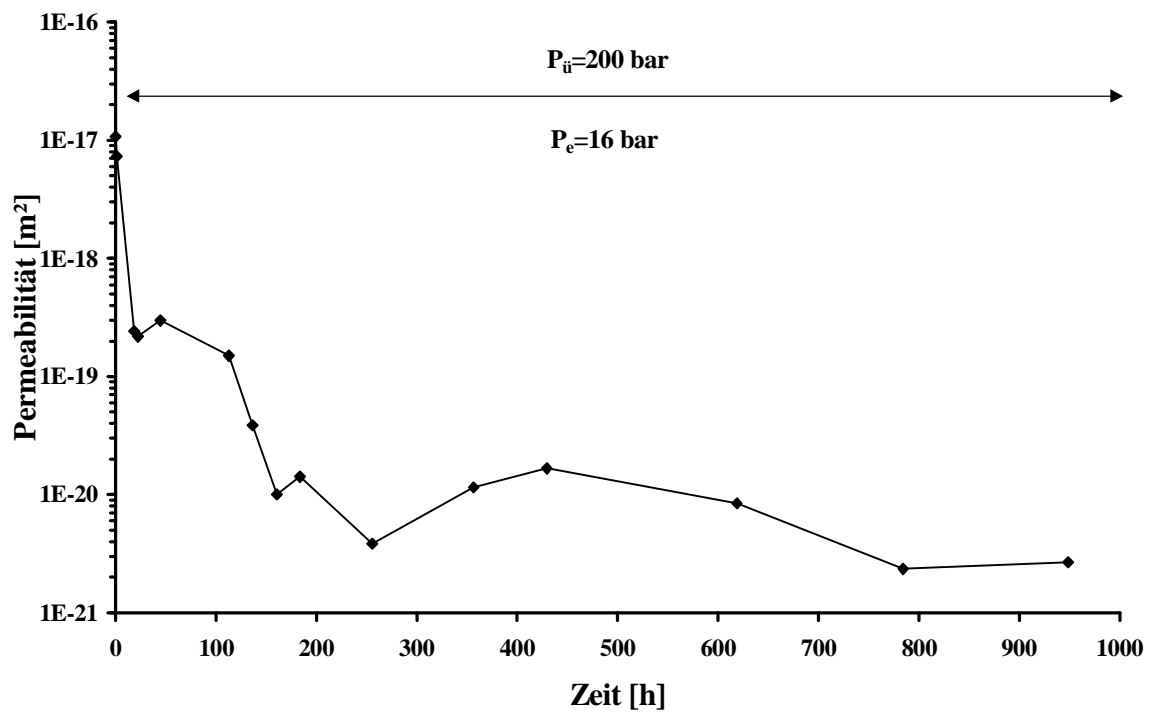


Abbildung A- 4: Zeitliche Änderung von Permeabilität; Probe KGh1

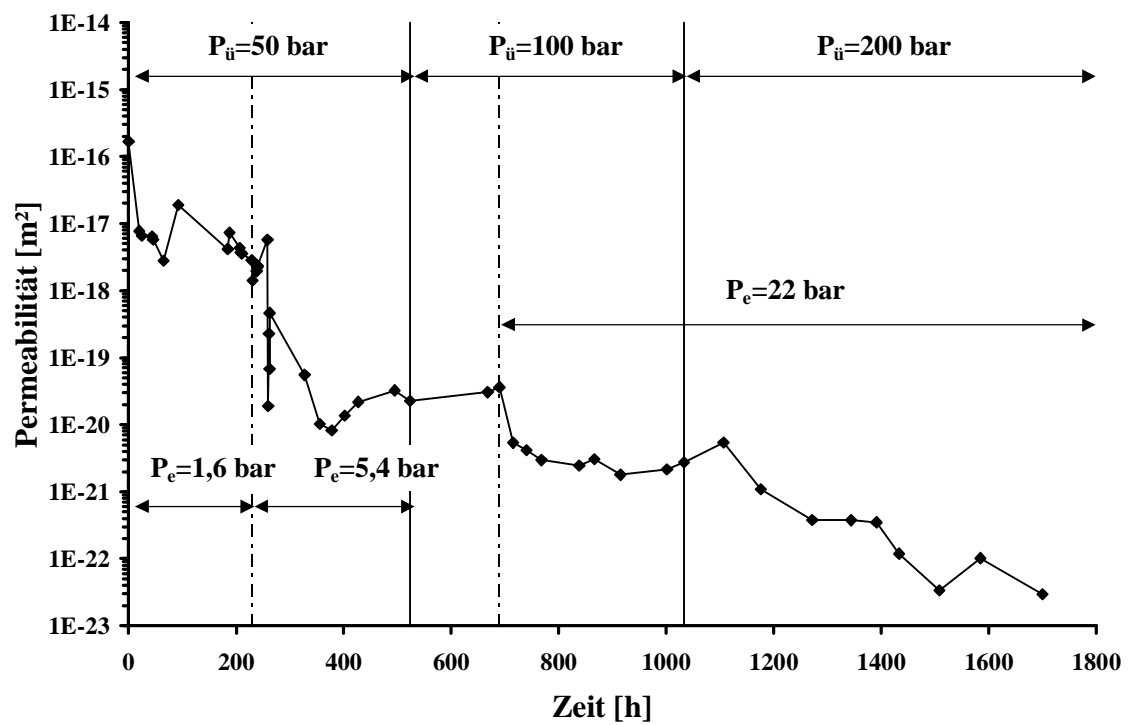


Abbildung A- 5: Zeitliche Änderung von Permeabilität; Probe KGH1b

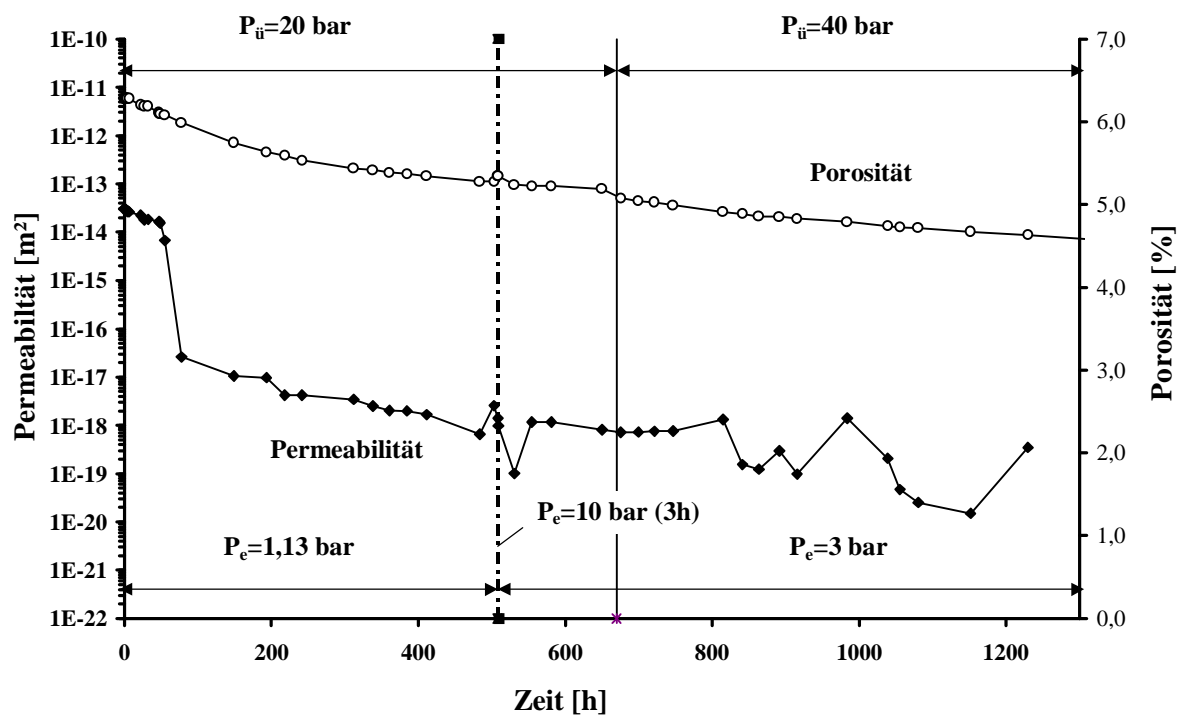


Abbildung A- 6: Zeitliche Änderung von Permeabilität und Porosität; Probe KGH5

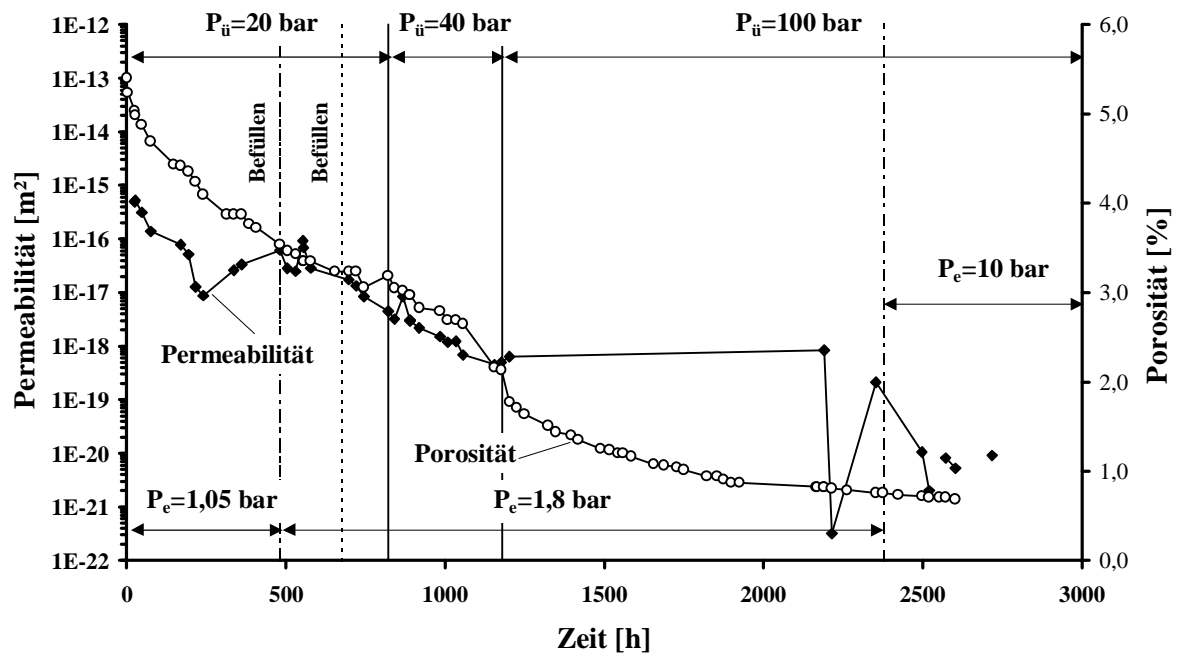


Abbildung A- 7: Zeitliche Änderung von Permeabilität und Porosität; Probe A9f16

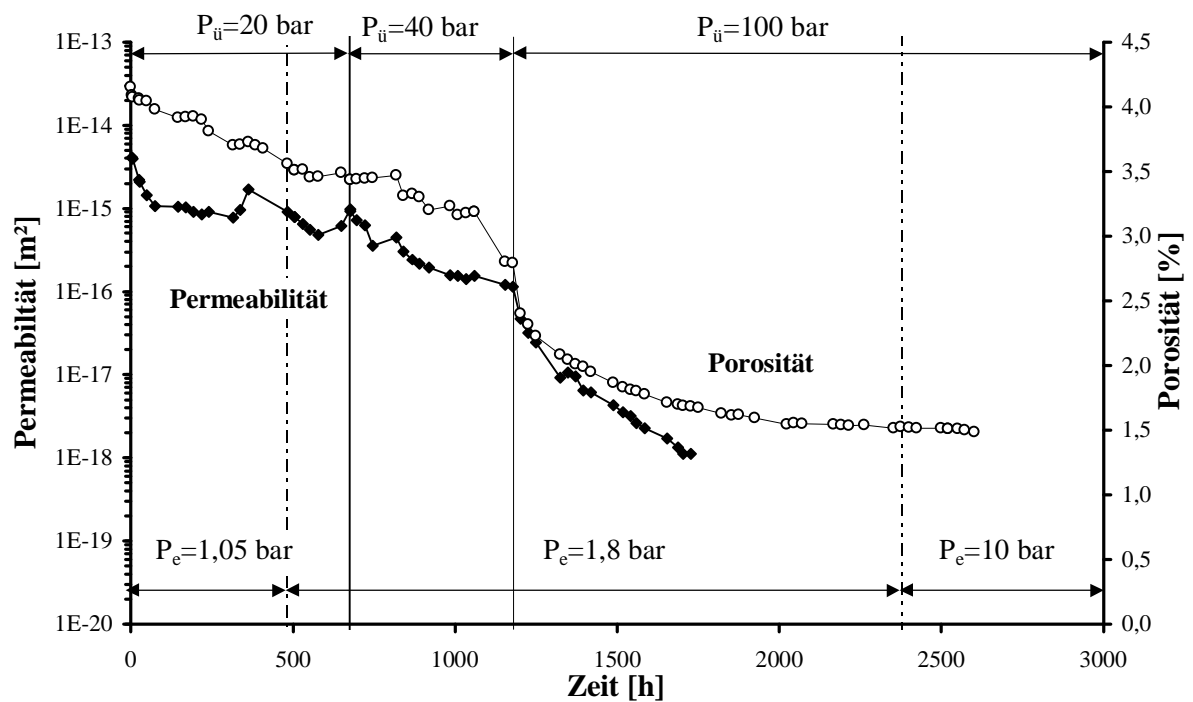


Abbildung A- 8: Zeitliche Änderung von Permeabilität und Porosität; Probe A9h15c



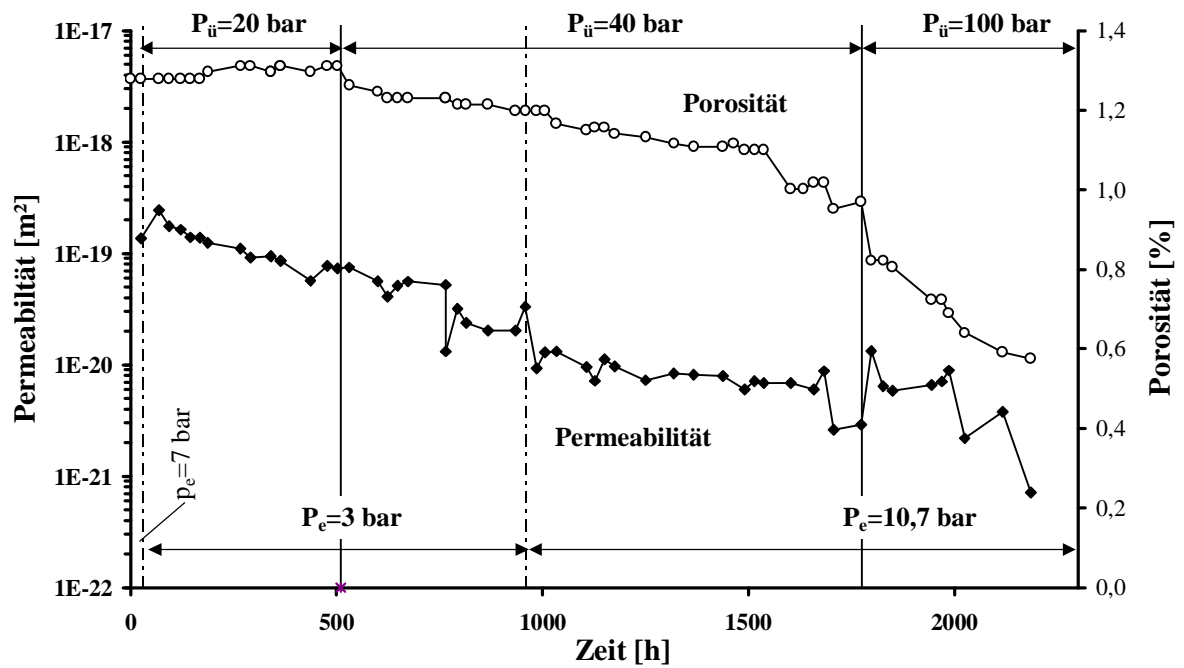


Abbildung A- 9: Zeitliche Änderung von Permeabilität und Porosität; Probe A9h15c

**A2 Herstellungsdaten der verwendeten Proben**

Probenamen	Salzart	Temp. [°C]	Pressdruck [bar]	Komp.-Zeit [h]	Masse [kg]	Durchm. [m]	Höhe [m]
A9f3	A9	30	480	4,0	1,802	0,1004	0,1195
A9f5	A9	30	480	24,0	1,804	0,1000	0,1141
A9f11b	A9	30	1200	0,2	1,805	0,1000	0,1074
A9f11c	A9	30	1200	0,2	1,804	0,1000	0,1075
A9f11d	A9	30	120	0,2	1,805	0,1000	0,1073
A9f12b	A9	30	1440	0,2	1,804	0,1000	0,1065
A9f12c	A9	30	1440	0,2	1,804	0,1000	0,1065
A9f12	A9	30	1440	0,2	1,804	0,1000	0,1063
A9f14	A9	30	800	0,2	1,803	0,1000	0,1116
A9f16a	A9	30	960	0,2	1,803	0,1000	0,1103
A9f16	A9	30	960	0,2	1,804	0,1000	0,1105
A9f19	A9	30		0,2	1,803	0,1000	0,1075
A9h2b	A9	150	800	1,0	1,805	0,100	0,1072
A9h3	A9	200	100; 800	0,1; 0,9	1,805	0,1000	0,1069
A9h7	A9	250	480	1,0	1,811	0,1000	0,1089
A9h8a	A9	200	480	0,5	1,809	0,1000	0,1092
A9h8c	A9	200	480	0,5	1,809	0,1000	0,1096
A9h8d	A9	200	480	0,5	1,806	0,1000	0,1105
A9h8	A9	200	480	0,5	1,811	0,1000	0,1102
A9h12b	A9	150	480	0,5	1,806	0,1000	0,1119
A9h12c	A9	150	480	0,5	1,806	0,1000	0,1120
A9h15a	A9	150	544	0,5	1,806	0,1000	0,1100
A9h15b	A9	150	544	0,5	1,807	0,1000	0,1103
A9h15c	A9	150	544	0,5	1,804	0,1000	0,1100
A9h15	A9	150	544	0,5	1,806	0,1000	0,1098
KGf1a	KG	30	960	0,2	1,803	0,1000	0,1105
KGf1b	KG	30	960	0,2	1,804	0,1000	0,1106
KGf1c	KG	30	960	0,2	1,804	0,1000	0,1100
KGf2b	KG	30	1120	0,2	1,801	0,1000	0,1102
KGf2d	KG	30	112	0,2	1,805	0,1000	0,1085
KGf2e	KG	30	112	0,2	1,806	0,1000	0,1087
KGf3a	KG	30	1440	0,2	1,803	0,1000	0,1078
KGf5a	KG	35	800	0,2	1,804	0,1000	0,1123
KGf5d	KG	35	800	0,2	1,804	0,1000	0,1130
KGf5e	KG	35	800	0,2	1,804	0,1000	0,1122
KGf5	KG	35	800	0,2	1,804	0,1000	0,1127
KGh1a	KG	200	480	0,5	1,803	0,1000	0,1107
KGh1b	KG	200	480	0,5	1,800	0,1000	0,1107
KGh1e	KG	200	480	0,5	1,807	0,1000	0,1107
KGh4	KG	150	480	0,2	1,805	0,1000	0,1144
KGh5	KG	150	480	0,4	1,804	0,1000	0,1130
KGh6	KG	150	480	0,5	1,805	0,1000	0,1123

### A3 Umlöseprozesse aufgrund des Fluiddruckgradienten

Es soll hier die maximale Salzmenge abgeschätzt werden, die aufgrund der unterschiedlichen Fluiddrücke (an den beiden Stirnseiten der Proben) umgelöst werden kann (nähere Erklärung siehe Kapitel 6.3.2). Dabei wird davon ausgegangen, dass die Probe während der Messung mit 700 ml Lauge durchströmt wird und der Fluiddruck möge von 20 bar ( $P_e$ ) auf 1 bar ( $P_a$ ) abfallen. Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass sich jeweils die zum Druck entsprechende Gleichgewichtskonzentration einstellt.

In /LOR 89/ findet man folgende Massenbrüche ( $w$ ) für das System NaCl-H<sub>2</sub>O in Abhängigkeit vom Fluiddruck (Temperatur 30 °C):

**Tabelle A3-1: Abhängigkeit des Massenbruchs vom Fluiddruck /LOR 89/**

<b>Druck</b> <b>[bar]</b>	<b>Massenbruch</b> <b>[-]</b>
1	0,2647
20	0,2653

Der Messfehler wird mit  $\pm 0,0005$  angegeben, das bedeutet, der gemessene Unterschied zwischen den Massenbrüchen ist kleiner als der Messfehler. Da jedoch keine besseren Stoffdaten zur Verfügung stehen, werden sie trotzdem verwendet.

Die von einem Ende der Probe zum anderen Ende transportierte Netto-Salzmenge ( $\Delta m_{\text{Salz}}$ ) berechnet sich nun aus dem Laugenvolumen, das durch die Probe geströmt ist ( $V_{\text{Lauge}} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ , s. o.), multipliziert mit der Laugendichte ( $\rho_l = 1196 \text{ kg/m}^3$ , siehe Kapitel 5.1) und der Differenz der Massenbrüche.

$$\Delta m_{\text{Salz}} = V_{\text{Lauge}} \rho_l (w_{20\text{bar}} - w_{1\text{bar}}) = 0,5 \text{ g} \quad \text{A3-1}$$

Daraus ergeben sich mit einer Salzdichte von  $2161 \text{ kg/m}^3$  /GME 56/ 0,2 ml Salz, die von einem Ende der Probe zum anderen transportiert werden.